

# Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie

Band 242

17. Oktober 1939

Heft 4, S. 313—426

Ramanspektroskopische Untersuchungen. XV.

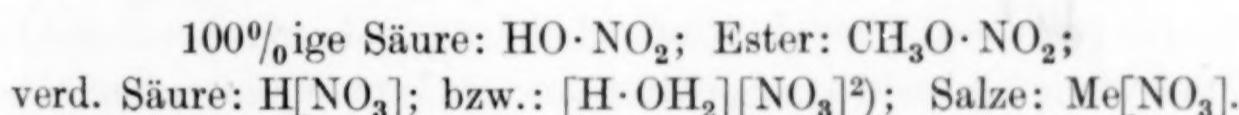
## Beiträge zur Kenntnis der Konstitution der Orthophosphorsäure und ihrer Salze

Von A. SIMON und G. SCHULZE

Mit 23 Abbildungen im Text

### I. Einleitung

Nach HANTZSCH<sup>1)</sup> haben die anorganischen Säuren im reinen, wasserfreien Zustand und in verdünnter wäßriger Lösung verschiedene Konstitution. So fand er bei der Salpetersäure mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen zwei Formen auf, die einerseits mit den Absorptionsspektren der Nitrate und andererseits mit denjenigen der Ester in Zusammenhang gebracht werden konnten. Die den Estern analoge Form der wasserfreien Säure ist nach HANTZSCH keine wahre Säure im Sinne einer Protonen- bzw. Hydroxoniumionen liefernden Verbindung, sondern enthält im Gegensatz zur verdünnten Säure keinen ionogen gebundenen Wasserstoff. HANTZSCH nannte diese Form Pseudosäure, während in der verdünnten Säure die eigentliche echte Säure, die sogenannte Azi- oder Ionenform vorliegt:



In der Pseudoform ist also das H-Atom fest an ein bestimmtes O-Atom wie in einer Hydroxyl- oder Enolgruppe gebunden, während der Wasserstoff in der Azi-Form in einem lockeren polaren Bindungsverhältnis zum gesamten Säurerest steht. Bei der Salpetersäure lagen die Untersuchungsmöglichkeiten mit Hilfe der Absorptionsspektroskopie deshalb besonders günstig, weil die chromophore  $\text{NO}_2$ -Gruppe das Absorptionsgebiet der Säure in das experimentell leicht zugängliche, langwellige Ultraviolett verlegt. Schwieriger gestalten sich die

<sup>1)</sup> A. HANTZSCH u. Mitarbeiter, u. a. Z. anorg. allg. Chem. 97 (1916), 285; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 21 (1915), 181; Ber. dtsch. chem. Ges. 58 (1925), 941.

<sup>2)</sup> Diese Form haben neuerdings A. SIMON u. H. HÖPPNER für den festen Zustand sichergestellt [Kolloid-Z. 85 (1938), 8].

Untersuchungen bei den anderen anorganischen Säuren, da der Verlauf ihrer Absorptionskurven entweder mindestens bis ins SCHUMANN-Gebiet (1850—1250 Å) verfolgt werden müßte (z. B.  $H_3PO_4$ ,  $H_2SO_4$ ), oder durch das Auftreten von Zersetzungprodukten gestört würde (z. B.  $HClO_4$ , bei der das durch Ultravioletteinstrahlung gebildete  $Cl_2O_7$  und  $ClO_2$  eine andersartige Absorption zeigt). Andererseits gibt die Absorptionsspektroskopie lediglich Auskunft darüber, daß verschiedene Formen einer Verbindung existieren; sie sagt aber direkt nichts darüber aus, welche Struktur den verschiedenen Molekülarten zugeschrieben werden kann. Zur Beantwortung der Frage nach der Konstitution der bekannteren anorganischen Säuren wurde deshalb neuerdings mit Erfolg der Ramaneffekt herangezogen, da das Raman-Spektrum abhängig ist von den zwischen den Atomen wirkenden Bindekräften, von den Massen der Atome und deren räumlichem Aufbau.

Berücksichtigt man ferner, daß nach der Polarisierbarkeitstheorie von PLACZEK<sup>1)</sup> der Ramaneffekt nur auf homöopolare Bindungen anspricht und die nach den Gesetzen der elementaren Mechanik möglichen Schwingungen durch die jeweilige Symmetrie mehr oder weniger eingeschränkt werden [PLACZEK'sche Auswahlregeln<sup>1)</sup>], so erkennt man die große Bedeutung des Ramaneffektes für die Erforschung von Molekülstrukturen. So wurde bei den Säuren:  $H_2SO_4$ <sup>2)</sup>,  $HJO_3$ <sup>2)</sup>,  $H_2SeO_3$ <sup>2)</sup>,  $H_6TeO_6$ <sup>2)</sup>,  $H_2SO_5$ <sup>3)</sup>,  $HClO_4$ <sup>4)</sup>,  $H_3AsO_4$ <sup>5)</sup> und  $HNO_3$ <sup>6)</sup> der Beweis erbracht, daß sie im wasserfreien Zustand Pseudosäuren sind, die mit Ausnahme von  $H_3AsO_4$  beim Verdünnen mit Wasser in die Azisäuren übergehen, zeigen doch diese Säuren in 100%iger Form eine OH-Bande (d. h. das H-Atom ist homöopolar gebunden), während das Auftreten von nur wenig Linien in den Spektren der verdünnten Säuren auf höher symmetrische Molekülarten, wie sie uns in den eigentlichen Säureanionen entgegentreten, hinweist. Dagegen konnten wir in einer Arbeit über die Säuren des Phosphors:  $H_3PO_4$ ,  $H_3PO_3$ ,  $H_3PO_2$ <sup>7)</sup> wahrscheinlich machen, daß diese sowohl in verdünnter als auch in wasserfreier Form Azisäuren sind. Dieser prinzipiell wichtige und exzeptionelle Befund,

<sup>1)</sup> G. PLACZEK, Z. Physik **70** (1931), 84; Handb. Radiologie, II. Aufl. Bd. 6 (II), 205, 1934.

<sup>2)</sup> C. S. VENKATESWARAN, Nature **140** (1937), 151.

<sup>3)</sup> G. KRATZSCH, Dipl.-Arbeit (1938); vgl. die folgende Mitteilung.

<sup>4)</sup> A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 329.

<sup>5)</sup> F. FEHÉR u. G. MÖRGENSTERN, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 169.

<sup>6)</sup> A. DADIEU u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Naturwiss. **19** (1931), 690; A. SIMON u. H. HÖPPNER, Kolloid-Z. **85** (1938), 8; A. SIMON, Angew. Chem. **51** (1938), 783, 808.

<sup>7)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 289.

daß eine 100%ige Säure in der Aziform vorliegen kann, sollte im besonderen bei der  $H_3PO_4$  durch weiteres experimentelles Material gefestigt werden.

Dabei ergaben sich im speziellen noch folgende Fragestellungen: Würde die Orthophosphorsäure im wasserfreien Zustand Pseudoform besitzen, dann wäre der eindringlichste Beweis dafür das Auftreten einer OH-Frequenz im Ramanspektrum. Bisher berichtete jedoch als einziger nur MÉDARD<sup>1)</sup> über diese Frequenz im Spektrum der 100%igen Säure  $H_3PO_4$ . Sein Verfahren, letztere aus etwa 85%iger Säure durch Zufügung von  $P_2O_5$  darzustellen, wurde von uns, wie wir schon berichteten<sup>2)</sup>, einer Nachprüfung unterzogen. Dabei stellten wir aber fest, daß die so synthetisierte Säure größere Mengen Pyrosäure enthielt, die auch nach 70 stündiger Temperung bei 90° nicht in Orthosäure überzuführen war. Da wir von vornherein nicht unterscheiden konnten, ob die MÉDARD'sche Säure nur ihrer besonderen Beschaffenheit wegen eine OH-Bande zur Beobachtung kommen ließ, und da andererseits eigene orientierende Versuche gezeigt hatten, daß alle bekannten Darstellungsmethoden zu einem Gemisch von Ortho- und Pyrosäure führten, ergab sich als erste Aufgabe die Darstellung einer 100%igen pyrosäurefreien und optisch klaren Orthosäure, wobei es gleichzeitig notwendig war, ein empfindliches Nachweisverfahren für Pyro- neben Orthosäure zu finden.

Obgleich sich beim Fehlen der OH-Bande eine vielleicht trotzdem bestehende Pseudoform im Ramanspektrum durch einen gegenüber der verdünnten Säure und ihren Salzen völlig geänderten Linienhabitus ausdrücken müßte, hielten wir es für angebracht, den Trimethylester der Orthosäure und der Monothiophosphorsäure darzustellen, um sie einerseits ramanspektroskopisch als auch nach der Methode der Absorptionsspektroskopie mit der freien Säure zu vergleichen, da nach HANTZSCH die Pseudoform einer Säure mit der in den entsprechenden Estern vorhandenen Form identisch ist.

Wie schon an anderer Stelle<sup>3)</sup> beschrieben, berichteten JANDER und JAHR<sup>4)</sup> über Versuche von STÜBER, BRAIDA und BANTHIEN<sup>5)</sup>, die mit Hilfe von Lichtabsorptionsmessungen festgestellt haben, daß die

<sup>1)</sup> L. MÉDARD, Compt. rend. **198** (1934), 1407.

<sup>2)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 289.

<sup>3)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 291.

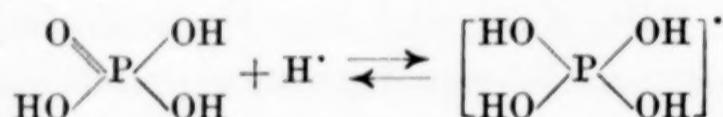
<sup>4)</sup> G. JANDER u. F. K. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 263.

<sup>5)</sup> C. STÜBER, A. BRAIDA u. G. JANDER, Z. physik. Chem. Abt. A **171** (1934), 320.

Säuren  $H_3PO_4$ ,  $H_3AsO_4$  und  $H_2TeO_4$  in hoher Eigenkonzentration Pseudosäuren sind, während die als Azisäuren fungierenden verdünnten Säuren bei Gegenwart starker Mineralsäure (z. B. 1m-, 2m- und 8m- $HClO_4$ ) in die Pseudoform übergehen. Die in der Arbeit von JANDER und JAHR veröffentlichten Absorptionskurven der  $H_3PO_4$  und  $H_3AsO_4$  zeigen nun aber keinen durch zwei verschiedene Formen bedingten charakteristischen Verlauf (wie etwa bei der  $HNO_3$ ), sondern lediglich einen unterschiedlichen Beginn der Absorption, so daß es zumindest zweifelhaft erscheint, ob dieser Befund ausreicht, daraus die Pseudoform abzuleiten.

Mit diesen Untersuchungen könnten vielleicht die Vorstellungen von CRANSTON und BROWN<sup>1)</sup> in Zusammenhang gebracht werden, die mit HANTZSCH annehmen, daß eine schwächere Säure in Gegenwart einer stärkeren Säure als Protonenakzeptor wirken kann, besonders wenn dabei ein komplexes Ion von höherer Symmetrie entsteht. CRANSTON und BROWN erhielten durch Sättigen wasserfreier  $H_3PO_4$  mit trockenem HCl-Gas eine Lösung, deren Verhalten auf eine in  $H_3PO_4$  lösliche Verbindung  $H_4PO_4Cl$  oder besser  $[P(OH)_4]Cl$  schließen ließ. Daß derartige Reaktionen eintreten können, wird durch die Existenz der von HANTZSCH<sup>2)</sup> erstmalig dargestellten Azidiumsalze (z. B.  $HNO_3 \cdot HClO_4 = [NO_2(OH)_2]ClO_4$ ) und dem von ARLMAN<sup>3)</sup> dargestellten Körper  $[P(OH)_4]ClO_4$  sehr wahrscheinlich gemacht.

Wenn nun tatsächlich die in der Aziform vorliegende Phosphorsäure durch Zusatz einer stärkeren Säure in die Pseudoform umgelagert wird oder, wie CRANSTON und BROWN vermuteten, sogar in ein kompliziertes Ion  $P(OH)_4^+$  übergeht (das sich gemäß dem Schema



höchstwahrscheinlich von der Pseudoform ableitet), dann müßte sich im Ramanspektrum einer mit starker Mineralsäure versetzten Phosphorsäure ein gegenüber der freien Säure völlig geändertes Linienbild ergeben. Es erschien uns deshalb angebracht, diese mehr oder weniger gefestigten Vorstellungen durch ramanspektroskopische Untersuchungen an dem System  $H_3PO_4/HCl$  zu prüfen.

Das Fehlen der OH-Frequenz im Spektrum der wasserfreien Säure kann verschiedene Gründe haben. Entweder ist der Wasserstoff nicht

<sup>1)</sup> I. A. CRANSTON u. H. F. BROWN, J. Roy. techn. Coll. **3** (1936), 569.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Ber. dtsch. chem. Ges. **58** (1925), 941; **61** (1928), 1328.

<sup>3)</sup> E. J. ARLMAN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **56** (1937), 919.

homöopolar gebunden, so daß seine Bindung im Ramaneffekt inaktiv ist, oder er ist homöopolar gebunden, steht aber unter dem Einfluß irgendwelcher zwischenmolekularer Kräfte (z. B. bei der Wasserstoffbindung), die die an sich zuerst homöopolare Bindung zu einer mehr heteropolaren deformieren, so daß die OH-Schwingung nicht mehr zur Beobachtung kommen kann<sup>1)</sup>.

Die Frage, inwieweit der Wasserstoff am Schwingungsspektrum der Phosphorsäure beteiligt ist, sollte, wie im folgenden auseinander gesetzt, mit Hilfe der schweren Phosphorsäure  $D_3PO_4$  geklärt werden:

Die Schwingungsfrequenz  $\nu$  zweier durch eine Federkraft verbundener Massen  $m_1$  und  $m_2$  ist gegeben durch die Beziehung:

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{\mu}} ; \quad \frac{1}{\mu} = \frac{1}{m_1} + \frac{1}{m_2} . \quad (1)$$

Läßt man nun eine der Massen (z. B.  $m_2$ ) sehr groß gegenüber der anderen ( $m_1$ ) werden, dann kann man die auftretende Frequenz in erster Näherung durch die Schwingung der leichteren Masse gegen die in Ruhe gedachte schwerere Masse beschreiben. D. h. Gleichung (1) geht über in

$$\nu = \frac{1}{2\pi} \sqrt{\frac{f}{m_1}} . \quad (2)$$

Dieser Fall tritt besonders bei Massensystemen ein, an deren Aufbau der Wasserstoff beteiligt ist (OH-, NH-, CH-Bindung). So kann man auch bei der Phosphorsäure die Gleichung (2) in Anwendung bringen.

Berücksichtigt man ferner, daß beim Ersatz eines gebundenen Atoms durch sein Isotop nur die Masse und nicht die Bindekraft geändert wird, dann verhalten sich die entsprechenden Frequenzen  $\nu_1$  und  $\nu_2$  umgekehrt proportional den Wurzeln aus den Massen:

$$\nu_1 : \nu_2 = c \sqrt{\frac{f}{m_1}} : c \sqrt{\frac{f}{M_1}} \quad (3)$$

$$\nu_1 = \nu_2 \sqrt{\frac{M_1}{m_1}} .$$

Der Faktor, mit dem sich die Frequenz ändern kann, wird demnach am größten beim Ersatz des Wasserstoffes durch Deuterium, nämlich  $\sqrt{2}$  sein. Beim Schwingen einer OH-Gruppe mit der Masse 17 erniedrigt sich bei einer Deuteriumsubstitution (OD-Gruppe = 18) die Frequenz

<sup>1)</sup> Bezuglich der näheren Ableitung über die Intensitätsabnahme der OH-Bande als Funktion der Polarität der O-H-Bindung vgl. Abschnitt IV, S. 46.  
A. SIMON, Angew. Chem. 51 (1938), 786.

um den Faktor  $\sqrt{\frac{1}{3}}$ . Für eine Frequenz von etwa  $900 \text{ cm}^{-1}$  bedeutet das eine Verminderung um  $25 \text{ cm}^{-1}$ . Ist die Änderung kleiner als die zu erwartende, so ist doch die Verschiebung ein unmittelbares Maß für die Beteiligung der H-Atome an der Schwingung.

Schließlich sollten zur Feststellung, welchen Einfluß die H-Atome und andere Kationen auf die  $\text{PO}_4$ -Gruppe ausüben, die primären und tertiären Phosphate homologer Kationen (Li, Na, K, Rb, Cs) untersucht werden. Hierbei müßte eine verschiedene Wirkung, die man sich elektrostatisch durch Kleinerwerden der Ladungsdichte (da das Volumen zunimmt, vgl. Tabelle 1) und damit parallel verlaufendem Abnehmen der polarisierenden Kraft der Kationen vorstellen kann, sich auch im Ramanspektrum widerspiegeln.

Tabelle 1  
Scheinbare Ionenradien (nach GOLDSCHMIDT)

Li	0,80 Å	Rb	1,50 Å
Na	0,96 „	Cs	1,65 „
K	1,32 „		

Denn die Abnahme der deformierenden Wirkung würde zu einer Verfestigung der P-O-Bindung und damit zu einer Verschiebung der Frequenzen nach höheren Werten führen.

## II. Experimenteller Teil

### Versuchsanordnung und Apparaturen

#### a) Ramanspektren

Die Aufnahme der Ramanspektren erfolgte mit einer Spezial-Ramanbeleuchtungskammer von Zeiss. Im übrigen waren Apparatur und Aufnahmemethodik die gleichen, wie schon früher beschrieben<sup>1)</sup>. Zur Anwendung kam der GH-Spektrograph (Steinheil, München) mit der mittleren Dispersion von  $20 \text{ Å/mm}$  im Blau. Die Anregung geschah mit  $\text{Hg } e = 4358 \text{ Å}$ .

Für die Ausmessung der Spektren wurde das Eisen- und Quecksilberspektrum zugrunde gelegt. Die Genauigkeit der Ausmessung, die mit einem kleinen Abbe'schen Komparator (Modell 1 der Firma Zeiss) vorgenommen wurde, war für scharfe Linien  $\pm 2 \text{ cm}^{-1} = 0,3 \text{ Å}$  und für diffuse bandenartige Linien  $\pm 5 \text{ cm}^{-1} = 1 \text{ Å}$ .

Plattenmaterial: Agfa Isochrom 18°/10 Din.  
Agfa „Spektral-Grün-Hart“.

<sup>1)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **41** (1935), 293; **42** (1936), 688; Ber. dtsch. chem. Ges. **69** (1936), 215; Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 289.

Zur praktisch monochromatischen Anregung wurde das Zeiss-sche Blaufilter C verwendet.

### b) Methodik der Absorptionsmessungen

Da im Rahmen der vorliegenden Untersuchungen die Absorptions-messungen nur dazu dienen sollten, festzustellen, ob die Orthophosphor-säure auch in der Pseudoform auftreten kann, wurden die Absorptions-kurven der 100%igen und verdünnten Phosphorsäure, des Esters und des primären Na-Phosphates nach dem vereinfachten Verfahren von HARTLEY-BALY<sup>1)</sup> bestimmt. Werden so mehrere Spektren durch ver-schiedene, logarithmisch veränderte Schichtdecken untereinander auf-genommen, dann geben die Umrisse der ungeschwärzten Gebiete eine Kurve, die zur Absorptionskurve reziprok ist und durch die der Absorptionsverlauf verschiedener Substanzen gut erkennbar wird.

Das Absorptionsgebiet der Phosphorsäure und ihrer Derivate be-findet sich im Ultraviolett. Deshalb wurde als Lichtquelle mit mög-lichst kontinuierlichem Charakter der kondensierte Funken zwischen Fe-W-Mo-Elektroden benutzt, dessen Spektrum sich von 5500 bis 2180 Å erstreckt.

Plattenmaterial: Agfa Isochrom 18°/10 Din 9·12.

Belichtungszeit: 4 Minuten.

### c) Darstellung und Reinigung der untersuchten Substanzen

#### 1. Phosphorsäure

Frühere eigene Versuche hatten gezeigt, daß bei hochkonzentrier-ter, d. h. über 85%iger Phosphorsäure durch weiteres Eindampfen bei normalem Atmosphärendruck stets die Gefahr der Pyrosäurebildung vorhanden war, so daß andere Wege zur Darstellung 100%iger Säure eingeschlagen werden mußten, die unter  $\alpha$  bis  $\delta$  näher beschrieben sind.

Zuvor muß jedoch darauf hingewiesen werden, daß das präparative Arbeiten mit hochkonzentrierter Orthosäure dadurch außerordentlich erschwert wurde, daß die Säure jedes übliche Gefäßmaterial angreift. Dieser Angriff äußerte sich meist nur dadurch, daß die Säure trübende Bestandteile aufnahm, die eine einwandfreie ramanspektroskopische Arbeit wegen allgemeiner Untergrundschwärzung unmöglich machten. So wurden bei 100° angegriffen: Gefäße aus Glas, Quarz, Silber, Gold, Platin. Eine Rotosilschale zeigte nach kurzer Zeit einen weißen Be-schlag, und ein blankes Tantalblech verfärbte die Säure schwach

<sup>1)</sup> Herrn Professor Dr. W. KÖNIG, Direktor des Institutes für Farben- und Textilchemie der Technischen Hochschule Dresden, danken wir für die freundliche Überlassung der Apparatur.

gelbbraun. Am widerstandsfähigsten erwies sich eine Pt/Au-Legierung, die bei unseren weiteren präparativen Untersuchungen stets in Anwendung kam.

- α) Bindung des überschüssigen Wassers durch  $P_2O_5$ ,
- β) Bindung des überschüssigen Wassers durch  $POCl_3$ ,
- γ) Verdampfen im Hochvakuum,
- δ) Hochvakuumverdampfung und anschließende Kristallisation.

α) Bindung des Wassers durch  $P_2O_5$ . Die Konzentrierung der 83%igen Säure mit  $P_2O_5$  war, wie wir schon früher zeigten<sup>1)</sup>, wegen des Auftretens von Pyrosäure nicht möglich.

β) Bindung des Wassers durch  $POCl_3$ . Gegenüber dem  $P_2O_5$ , das mit Wasser sowohl Meta-, Pyro- und erst bei weiterem Wasserzusatz Orthosäure zu bilden vermag, erschien uns für unsere Zwecke das  $POCl_3$  bedeutend günstiger zu sein, da es als Trichlorid der Orthophosphorsäure bei der Hydrolyse, abgesehen von event. auftretenden Chlorophosphorsäuren nur Orthosäure bilden sollte.

In einer Glasschliffapparatur wiederholt destilliertes  $POCl_3$  (konstanter Siedep. 107°) wurde in berechneten Mengen in eisgekühlte 83%ige  $H_3PO_4$  eingetragen. Dabei entwickelten sich merkwürdigweise trotz vollkommener Vermischung der beiden Komponenten nur geringe Mengen HCl-Gas. Beim Ansteigen der Temperatur auf 10° und gleichzeitigem Schütteln des Gemisches entwich in stürmischer Reaktion die Hauptmenge des entstandenen Chlorwasserstoffes. Da sich, wie spätere Versuche zeigten, nur wenig HCl-Gas in konzentrierter  $H_3PO_4$  löst, muß man die intermediäre Bildung von Chlorophosphorsäuren annehmen, eine Erscheinung, auf die in einer späteren Untersuchung eingegangen werden soll.

Die Hydrolyse wurde dadurch vollständig gemacht, daß das Gemisch 5 Stunden bei 100° (Wasserbad) gehalten wurde. Zur Vertreibung der letzten HCl-Anteile mußte man sorgfältig durch  $H_2SO_4$  und  $P_2O_5$  getrocknete Luft durch die unter Vakuum stehende Säure spülen. Die Cl⁻-Freiheit wurde mit  $AgNO_3$  nachgewiesen.

Bei Prüfung mit  $AgNO_3$  gab die so synthetisierte Säure einen in  $HNO_3$  und  $NH_3$  löslichen weißen Niederschlag, Eiweißlösung wurde nicht koaguliert. Jedoch zeigte eine Ramanaufnahme die charakteristische Pyrosäurelinie. Die Bildung von Pyrosäure bei dieser Darstellungsmethode ist ebenso wie bei der unter α) beschriebenen deshalb besonders merkwürdig, weil sie darauf hinweist, daß das  $POCl_3$

<sup>1)</sup> G. SCHULZE, Diplomarbeit Dresden 1935; A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. 230 (1937), 289.

(bzw.  $P_2O_5$ ) trotz Vorhandenseins von freiem Wasser auch das in der Phosphorsäure gebundene Wasser für seine Hydrolyse beansprucht.

Durch gravimetrische Bestimmung als  $Mg_2P_2O_7$  wurde der Gesamtgehalt an  $P_2O_5$  (umgerechnet auf  $H_3PO_4$ ) zu **99,02 %**  $H_3PO_4$  ermittelt.

γ) Verdampfen im Hochvakuum. Schon frühere Versuche hatten gezeigt, daß die Temperatur, bei der ein Übergang von Ortho- in Pyrosäure stattfinden soll, in der Literatur zu hoch angegeben ist<sup>1)</sup>. Wir bemühten uns deshalb, die 83%ige  $H_3PO_4$  bei möglichst niederer Temperatur zu entwässern, was nur bei entsprechend niederen Drucken möglich ist. Um für die Entwässerung im Vakuum das günstigste Gefäßmaterial benutzen zu können, wurde eine Pt-Au-Schale, die die einzudampfende Säure aufnehmen sollte, in einem Glaskolben eingeschmolzen (Abb. 1). Mit Hilfe einer Falle, die in flüssiger Luft gekühlt wurde, konnte der Verlauf der Entwässerung durch einfaches Wägen verfolgt werden.

Durch Vorversuche hatten wir festgestellt, daß bei  $80^{\circ}C$  und 1 mm Hg-Druck in etwa einer Woche eine 99%ige Säure und bei  $54^{\circ}$  unter gleichen Bedingungen in 23 Tagen eine 97%ige Säure entstand. Wie Tabelle 2 und Abb. 2 zeigen, vollzieht sich die Entwässerung praktisch in den ersten 3 Tagen (96,25%).

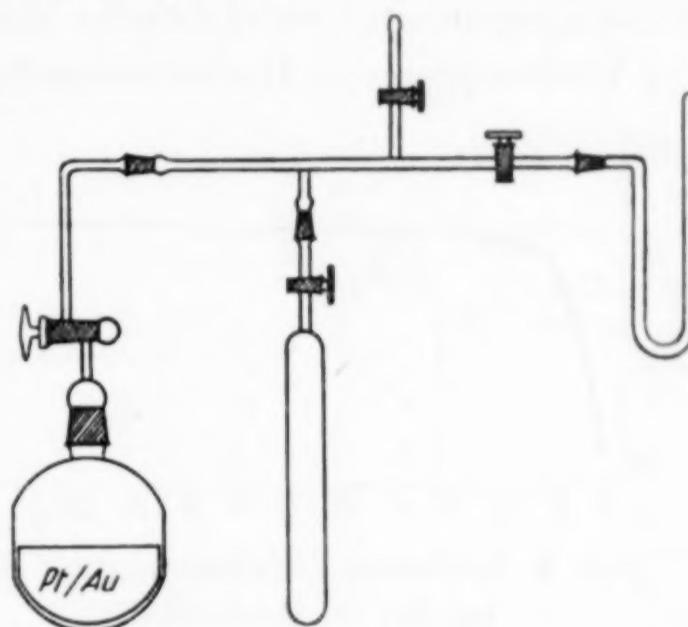


Abb. 1. Schliffapparatur zur Entwässerung

Tabelle 2

Temperatur in $^{\circ}C$	Dauer der Entwässerung in Tagen	Konzentration der $H_3PO_4$ in %
54	$\frac{1}{12}$ Tag (2 Std.)	88,5
	1 Tag	93,2
	3 Tagen	96,25
	8 "	96,75
	23 "	97,0

Eine bei  $20^{\circ}$  im Hochvakuum vorgenommene Entwässerung führte in 8 Tagen zu einer 86,5%igen Säure. Alle 3 Säuren erwiesen

<sup>1)</sup> G. TAMMANN, J. prakt. Chem. 45 (1892), 428; A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. 230 (1937), 289.

sich aber als pyrosäurehaltig. Es ist deshalb auch auf dem Wege der Verdampfung im Vakuum unmöglich, eine 100%ige pyrosäurefreie Orthophosphorsäure zu erhalten. Dieser Befund deckt sich mit dem BALAREFF's<sup>1)</sup>, der bei Entwässerungsversuchen fand, „daß es kein Temperatur-Dampfdruckgebiet gibt, das auf die Existenz der Orthosäure schließen läßt“, daß andererseits die Entwässerung der Phosphorsäure bei verschiedenen Wasserdampfspannungen so vor sich geht, als ob die Orthosäure eine Lösung der Pyrosäure in Wasser wäre und daß schließlich bei gewöhnlicher Temperatur Orthosäure über  $P_2O_5$  im Vakuumexsikkator beträchtliche Mengen Pyrosäure bildet. Auch bei der Verdampfung im Hochvakuum<sup>2)</sup> gibt die Phosphorsäure einen Teil

ihres Konstitutionswassers schon ab, bevor alles überschüssige Wasser entfernt ist. Dieses Verhalten setzt merkwürdigerweise ein, sobald die Konzentration der Säure 85% überschritten hat. Das ist fast genau die Zusammensetzung des Monohydrates  $H_2PO_4 \cdot H_2O$

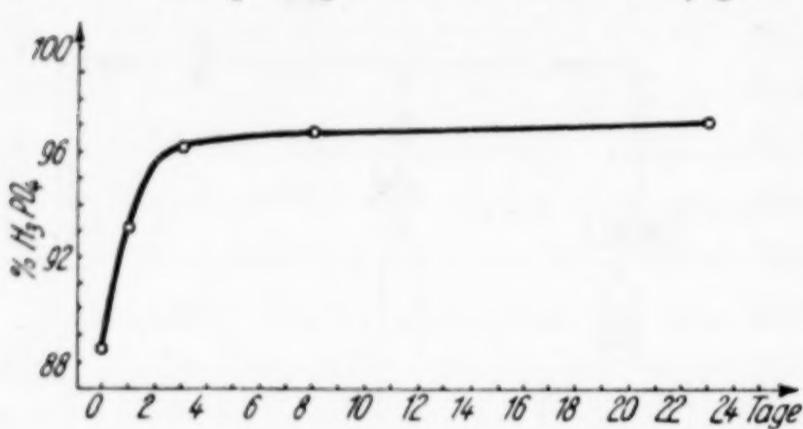


Abb. 2. Isotherme Entwässerung von  $H_3PO_4$  bei  $54^\circ$  im Hochvakuum

(= 84,5%  $H_3PO_4$ ). Dasselbe ist zwar nicht isolierbar, aber es kennzeichnet den Punkt, wo der Phosphorsäure noch soviel Wasser zur Verfügung steht, daß sie ihr erstes Proton hydratisieren kann:



Je weiter die Konzentrierung der Säure getrieben wird, um so fester hält sie wahrscheinlich dieses Hydratationswasser und gibt schließlich in steigendem Maße immer mehr ihres Konstitutionswassers ab.

δ) Kristallisationsmethode. Die Bemühungen, reine 100%ige Orthophosphorsäure herzustellen, waren schließlich erfolgreich, da sich erwies, daß man die Orthosäure von der beim Eindampfen entstandenen Pyrosäure durch Kristallisation trennen kann. Der Arbeitsgang war folgender: Konzentrierte Phosphorsäure (83%, Merck, p. a.) wurde in der unter γ) beschriebenen Weise eingedampft, bis der Wasserverlust eine 98—100%ige Säure anzeigte. Diese versetzte man mit einem Tröpfchen Br, um evtl. vorhandene fluoreszierende Stoffe

<sup>1)</sup> D. BALAREFF, Z. anorg. allg. Chem. **67** (1910), 234; **68** (1910), 266; **69** (1910), 215; **71** (1911), 70; **73**; **72** (1911), 85.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu unsere tensimetrischen Versuche: A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 289.

zu zerstören, und brachte sie dann in das Frittengefäß *A* (Abb. 3) der Kristallisierungsapparatur, die darauf evakuiert wurde. Durch starkes Kühlen des unteren Abschnittes von *A* mit  $\text{CO}_2$ -Alkohol erzeugte man zunächst einen Kristallkeim und hängte darauf die Apparatur sofort in einen Thermostaten, der eine Temperatur von  $38^\circ$  hatte<sup>1)</sup>. Dann senkte man die Temperatur allmählich so weit, daß der Kristallkeim langsam weiter wachsen konnte (bei den verschiedenen Ansätzen wurde die Temperatur von  $35^\circ$  nicht unterschritten). Im Laufe von 2—3 Tagen war dann die Säure größtenteils zu einem lockeren Kristallgeflecht erstarrt. Nun ließ man durch die Fritte *F*<sub>1</sub>, die mit Bimsstein und  $\text{P}_2\text{O}_5$  gefüllt war, getrocknete Luft einströmen und saugte von *C* aus den flüssig gebliebenen Anteil ab, der sich in *B* sammelte. Die Trennung der Kristalle von der Flüssigkeit wurde durch das eigenartige Verhalten der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Kristalle, vom flüssigen Rückstand nicht benetzt zu werden, sehr erleichtert. Nach abermaligem Evakuieren wurden die Kristalle geschmolzen und der Kristallisierungsvorgang bei  $0,5^\circ$  höherer Temperatur wiederholt.

Die nach dem zweiten Absaugen zurückbleibenden Kristalle wurden geschmolzen, und die Schmelze in die Küvette *K* überführt und beobachtet. Die resultierende Säure gab mit  $\text{ZnSO}_4$  in essigsaurer Lösung keinen Niederschlag von Pyrophosphat (vgl. weiter unten). Die Reinheit wurde durch Analyse und Schmelzpunkt geprüft.

In zwei verschiedenen Säuren wurde der Gehalt an  $\text{H}_3\text{PO}_4$  gravimetrisch und titrimetrisch zu 1.  $99,6\%$  und 2.  $100,1\%$  ermittelt. Als Schmelzpunkt wurde  $41,5^\circ$  C gefunden.

Nachdem es so gelungen war,  $100\%$ ige Orthosäure darzustellen, mußte man sie auf kleine Mengen Pyrosäure prüfen können, wobei das im folgenden beschriebene Verfahren entwickelt wurde.

<sup>1)</sup> Schmelzpunkt der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ : I. THOMSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **7** (1874), 997:  $38,6^\circ$ ; M. BERTHOLDT, Ann. Chim. Phys. [5] **14** (1898), 441:  $41,75^\circ$ ; A. SMITH, u. A. W. C. MENZIER, J. Amer. chem. Soc. **31** (1909), 1183:  $42,3^\circ$ ; W. H. ROSS u. R. M. JONER, J. Amer. chem. Soc. **47** (1925), 2165:  $42,35^\circ$ ; W. BILTZ u. O. HÜLSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 377/85: 37—39°.

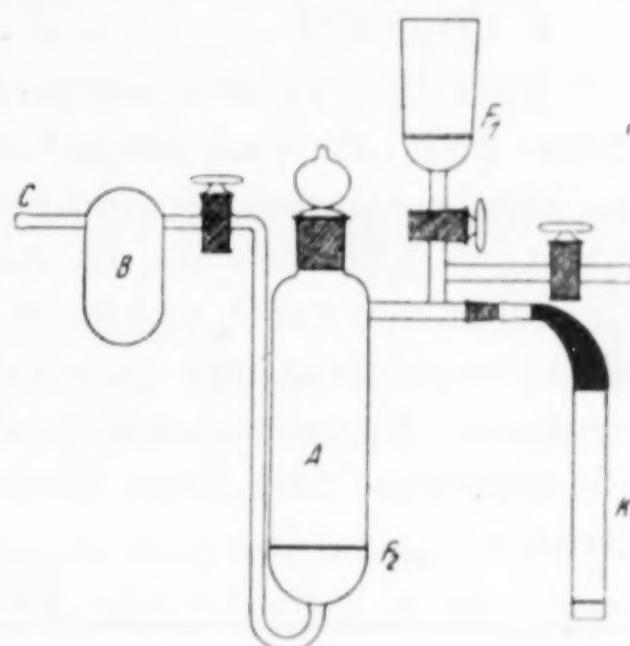


Abb. 3. Apparatur zum Umkristallieren und Einfüllen der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in die Küvette im Vakuum

## 2. Nachweis von Ortho- neben Pyrophosphorsäure

TRAVERS und CHU<sup>1)</sup> haben die Trennung und Bestimmung von Pyro- und Orthosäure mittels  $ZnSO_4$  durchgeführt. Da sie keine Angaben über die Empfindlichkeit ihrer Methode gemacht haben, wurde an Hand von Mischungen bekannter Zusammensetzung das Verfahren geprüft. Dazu wurden folgende Lösungen verwendet:

1.  $KH_2PO_4$  . . . . .  $1 \text{ cm}^3 = 0,098 \text{ g } H_3PO_4$ ,
2.  $Na_4P_2O_7 \cdot 10H_2O$  . . . . .  $1 \text{ cm}^3 = 0,01 \text{ g } H_4P_2O_7$ ,
3.  $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$  . . . . . 1 m,
4.  $CH_3COOH$  . . . . . n/10.

Nach den „Tabellen zur quantitativen Analyse“ von TREADWELL (1938) wird „die etwa  $100 \text{ cm}^3$  betragende, neutrale Alkalisolösung der Phosphorsäuren, die nicht mehr als  $0,4 \text{ g } P_2O_5$  enthalten soll, mit  $5-10 \text{ g } NH_4Cl$  versetzt. Zu der Lösung gibt man einen geringen Überschuß von  $ZnSO_4$  und stellt sie mit n/10-Essigsäure auf  $p_H = 4,5$  (Zinkpyrophosphat fällt quantitativ bei  $p_H = 3,7-4,7$ ), worauf beim Erwärmen Pyrophosphorsäure als Zinkpyrophosphat gefällt wird“. Die Ergebnisse nach dieser Methode sind in der Tabelle 3 zusammengestellt.

Tabelle 3

	$KH_2PO_4$ $\text{cm}^3$	$Na_4P_2O_7$ $\text{cm}^3$	$H_4P_2O_7$ %	$ZnSO_4$ $\text{cm}^3$	Nachweis
1	3	0,3	1,01	5	+
2	3	0,25	0,84	5	+
3	3	0,2	0,68	5	+
4	3	0,15	0,51	2,5	+
5	3	0,1	0,34	2,5	+
6	3	0,05	0,17	2,5	-
7	3	0,07	0,24	2,5	-
8	3	0,08	0,27	2,5	+

Um noch geringere Mengen Pyrosäure sicher nachweisen zu können, muß man die Gesamtphosphorsäuremenge beträchtlich über  $0,4 \text{ g } P_2O_5$  steigern. Dabei fällt unter den obengenannten Bedingungen auch ein Teil der Orthosäure in Form der in Essigsäure schwer löslichen Modifikation des Zinkorthophosphates aus, die den qualitativen Befund unsicher macht. Dieser Niederschlag enthält jedoch alles vorhandene Pyrophosphat. Löst man daher nach dem Filtrieren den Niederschlag in wenig 2 n- $HNO_3$ , gibt etwa  $10 \text{ g } NH_4Cl$  und etwas  $ZnSO_4$  zu, macht mit  $NH_3$  ammoniakalisch und säuert mit Essigsäure

<sup>1)</sup> A. TRAVERS u. CHU, Helv. chim. Acta 16 (1933), 913.

bis zum  $p_{\text{H}} = 4,5$  an, dann fällt beim Erwärmten nur noch das  $\text{Zn}_2\text{P}_2\text{O}_7$ . Nach diesem Verfahren konnte, wie Tabelle 4 zeigt, die Empfindlichkeit bis 0,1% Pyrosäure in Orthophosphorsäure gesteigert werden.

Tabelle 4

	$\text{KH}_2\text{PO}_4$ $\text{cm}^3$	$\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ $\text{cm}^3$	$\text{H}_4\text{P}_2\text{O}_7$ %	$\text{ZnSO}_4$ $\text{cm}^3$	Nachweis
1	10	1,0	1,0	20	+
2	10	0,5	0,51	10	+
3	10	0,25	0,25	5	+
4	10	0,1	0,1	5	+
5	10	0,09	0,09	5	-

### 3. Schwere Phosphorsäure

Durch Probeversuche wurden die folgenden 3 Methoden auf ihre Anwendbarkeit geprüft:

- α) Umsatz von  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit schwerem Wasser.
- β) Hydrolyse des  $\text{POCl}_3$  mit schwerem Wasser.
- γ) Zersetzung von tertiärem Ba-Phosphat mit schwerer Schwefelsäure.

Die Hydrolyse des  $\text{POCl}_3$ , das durch Destillation sehr rein darstellbar ist, führt zu einer von niederen Hydratstufen freien Orthosäure, wenn man das  $\text{POCl}_3$  mit einem großen Überschuß von Wasser umsetzt, jedoch geht die Hälfte des Deuteriums als DCl der Reaktion verloren.

Bei der Zersetzung des Ba-Phosphates mit Schwefelsäure erhält man pyrosäurefreie Phosphorsäure, solange man mit verdünnter Schwefelsäure arbeitet. Bei Anwendung von konzentrierter Schwefelsäure mit dem zur quantitativen Umsetzung der Säure notwendigen Überschuß von Ba-Phosphat entsteht aber eine breiartige Masse, von der man die entstandene Phosphorsäure nur schwer abtrennen kann.

Trotz zunächst vorhandener Nachteile, die im folgenden beschrieben werden, wurde der Umsatz von  $\text{P}_2\text{O}_5$  mit  $\text{D}_2\text{O}$  gewählt.

Das käufliche  $\text{P}_2\text{O}_5$  (Merck p. a.) enthält reduzierende Bestandteile. Die aus ihm bereitete Phosphorsäure entfärbt  $\text{KMnO}_4$ -Lösung und gibt mit  $\text{AgNO}_3$  eine zuerst gelbe Fällung, die sich beim Kochen dunkelbraun färbt. Die Menge der niederen Oxyde wurde nach BRUKL und BEHR<sup>1)</sup> im  $\text{P}_2\text{O}_5$  zu durchschnittlich 1,25% ermittelt.

Zur Entfernung der niederen Oxyde, die ausschließlich durch Sublimation des unreinen  $\text{P}_2\text{O}_5$  im  $\text{O}_2$ -Strom erfolgt, sind von einer

<sup>1)</sup> A. BRUKL u. M. BEHR, Z. analyt. Chem. 64 (1924), 23.

Anzahl von Forschern Wege bekannt gegeben worden, die aber entweder keine Trennung von vorhandener Metasäure ermöglichen, da sie bei zu hoher Temperatur arbeiten<sup>1)</sup>, oder aber eine zu geringe Ausbeute aufweisen<sup>2)</sup>.

Eigene Versuche haben nun gezeigt, daß man die niederen Oxydationsstufen bis auf geringe Spuren durch Einleiten von Ozon in die Säurelösung bei erhöhter Temperatur aufoxydieren und die letzten Anteile reduzierender Substanz mit einem Tröpfchen Brom vollständig zerstören kann.

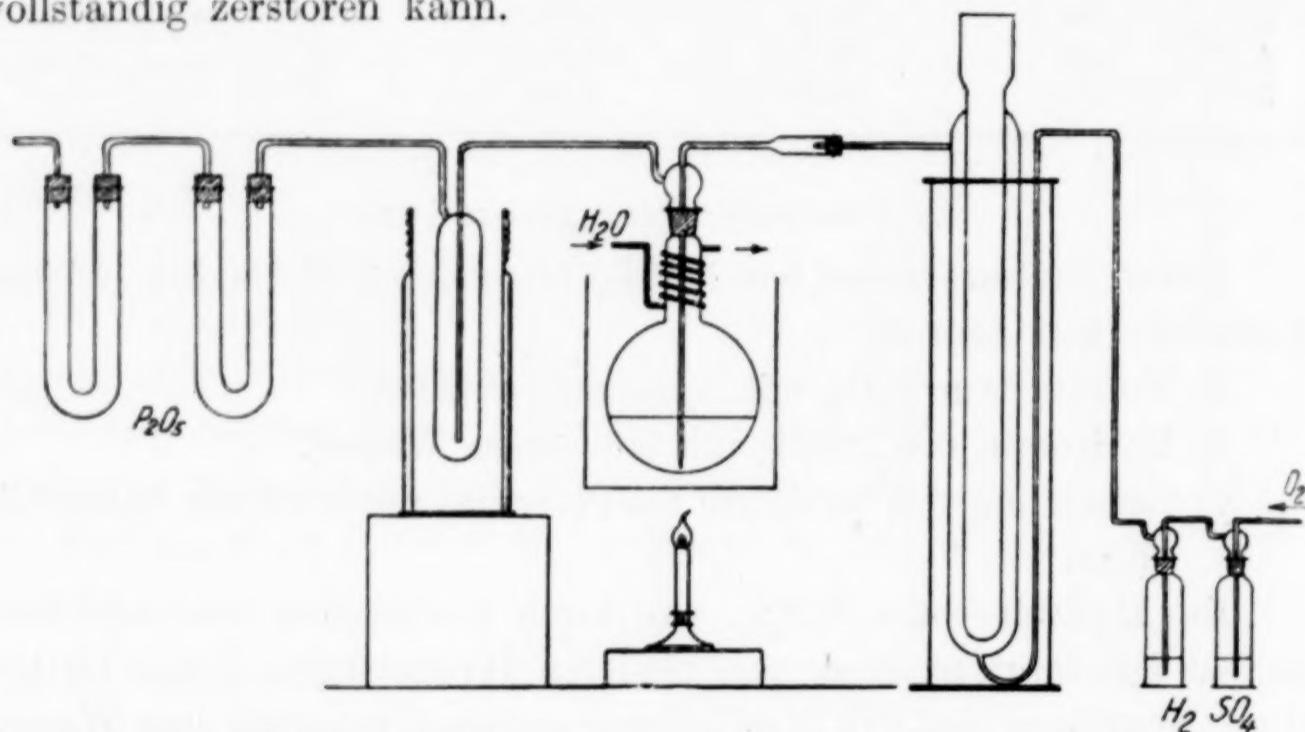


Abb. 4. Apparatur zur Oxydation von Phosphorsäuren mittels Ozon

Bei der Wasseraufnahme durch  $P_2O_5$  entstehen mehrere Hydrationsstufen nebeneinander. Durch mehrstündigtes Kochen der entstandenen verdünnten Säurelösung werden alle quantitativ in Orthosäure übergeführt.

Zur Darstellung der schweren Phosphorsäure ließ man nun in nur durch Schlitte verbundenen Kolben im Vakuum über die Gasphase das 99,75%ige  $D_2O$  auf das  $P_2O_5$  (Merck p. a.) einwirken. Die dabei entstandene, etwa 53%ige  $D_3PO_4$ -Lösung wurde zur Bildung der Orthosäure  $6\frac{1}{2}$  Stunden am Rückflußkühler gekocht. Der Kühler war durch ein  $P_2O_5$ -Rohr gegen eindringende Luftfeuchtigkeit geschützt. Das entweichende  $D_2O$  wurde in einer zwischen Kühler und Phosphorpentoxyl-Rohr eingeschaltete Falle mit Äther-Kohlensäure-Gemisch zurückgehalten und ausgefroren.

<sup>1)</sup> G. J. FINCH u. R. H. K. PETO, J. chem. Soc. [London] **121** (1922), 692; G. F. FINCH u. R. P. FRASER, J. chem. Soc. [London] **117** (1926), 117.

<sup>2)</sup> W. BILTZ u. O. HÜLSMANN, Z. anorg. allg. Chem. **207** (1932), 380.

Nachdem der Kühler durch einen mit Ein- und Ableitungsrohr versehenen Aufsatz (Abb. 4) ersetzt worden war, wurde in die Säurelösung eine Stunde lang Ozon eingeleitet. Darauf wurde in die Säure ein Tropfen Brom gegeben und dessen Überschuß durch  $\frac{1}{2}$  stündiges Durchblasen von Sauerstoff vertrieben. Während dieser Sauerstoff- und Ozondurchspülung befand sich der Kolben A in einem  $70^{\circ}$  warmen Wasserbad. Die Hauptmenge des entstandenen  $D_2O$ -Dampfes hielt man durch Kühlen des Kolbenhalses mit einer Kühlslange zurück. Geringe doch noch entweichende Dampfmengen wurden in einer Kühlfaße kondensiert. Auch hier schlossen  $2 P_2O_5$ -Rohre die Apparatur gegen eindringende Feuchtigkeit ab (Abb. 4).

Die so gereinigte  $53\%$ ige  $D_3PO_4$ -Lösung wurde nun in der schon bei der Darstellung der  $100\%$ igen Orthosäure beschriebenen Apparatur bei  $45^{\circ}$  entwässert, bis ihre Konzentration auf  $83\%$  angestiegen war. Bei dieser Konzentration ist nach den bisherigen Erfahrungen die Bildung von Pyrosäure noch nicht möglich. Der Entwässerungsverlauf wurde auch hier durch Wägen der Kühlfaße verfolgt. Zum Schluß wurde die konzentrierte  $D_3PO_4$  durch eine G4-Fritte filtriert (Abb. 5) und darauf belichtet. Eine entnommene Probe ergab einen rein gelben  $Ag_3PO_4$ -Niederschlag, der sich beim Kochen nicht verfärbte.

Die Analyse, die eine Konzentration von  $83\%$  anzeigen sollte, erfolgte durch gravimetrische  $PO_4$ -Bestimmung. Diesem Prozentgehalt entspricht eine Zusammensetzung  $D_3PO_4 \cdot 1,034 D_2O$ . Eine analog zusammengesetzte normale Phosphorsäure ( $H_3PO_4 \cdot 1,034 H_2O = 84,035\%$ ) wurde zum Vergleich ebenfalls im R. E. untersucht, desgleichen eine  $25\%$ ige  $D_3PO_4$ .

#### 4. Phosphoroxychlorid und Phosphorsulfochlorid

Das Phosphoroxychlorid (Merck) wurde durch wiederholte Vakuumdestillation gereinigt und gab — allerdings nur bei völligem Ausschluß von Stopfen und Schläuchen — in einer Glasschliffapparatur, die auch für die Destillation von  $PSCl_3$ ,  $PO(OCH_3)_3$  und

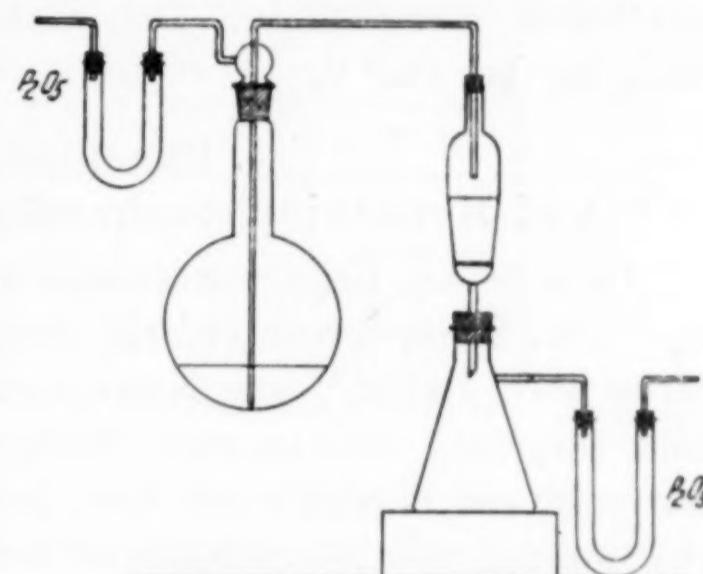


Abb. 5. Filtrationsapparatur für die  $D_3PO_4$

$\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$  verwendet wurde, völlig klare Spektren. Das Phosphorsulfochlorid wurde nach einer etwas abgeänderten Vorschrift von BAUDRIMONT<sup>1)</sup> aus Phosphorpentachlorid und Antimontrisulfid gewonnen<sup>2)</sup>. Wesentlich für die „spektrale Güte“ des Sulfochlorids ist, daß man die Ausgangsprodukte nur in kleinen Anteilen miteinander reagieren läßt und das Antimontrisulfid dabei stets im Überschuß hält. Das Rohprodukt wurde mit konzentrierter Natriumsulfidlösung umgesetzt und im Scheidetrichter das  $\text{PSCl}_3$  abgetrennt, letzteres mit Calciumchlorid getrocknet und durch Asbestwolle filtriert. Zum Einsatz kam ein nach dieser Vorbehandlung wiederholt im Vakuum destilliertes Reinprodukt. Der Siedepunkt dieses völlig farblosen  $\text{PSCl}_3$  lag bei  $125^\circ\text{C}$ .

### 5. Phosphorsäure- und Monothiophosphorsäure-Trimethylester

Diese beiden Ester wurden aus Natriummethylat und Phosphoroxy- bzw. Phosphorsulfochlorid dargestellt. Das Natriummethylat wurde nach BRÜHL<sup>3)</sup> aus Natriumstaub und aus über gebranntem Kalk sorgfältig entwässerten Methylalkohol gewonnen. Das beim Eintragen von Phosphoroxy- bzw. Sulfochlorid in die ätherische Aufschwemmung von Natriummethylat sich abscheidende Natriumchlorid wurde abfiltriert, der Äther im Wasserbad vertrieben und nun die resultierenden Ester in einer Glasschliffapparatur im Vakuum rektifiziert. Die Reinprodukte zeigten folgende Siedetemperaturen:

$\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ Siedepunkt	760 mm $197,2^\circ$	240 mm $150^\circ$	100 mm $125^\circ$	60 mm $110^\circ$	36 mm $97^\circ$	24 mm $85^\circ$
$\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$ Siedepunkt	20 mm $82^\circ$	12 mm $80^\circ$	3 mm $75^\circ$			

Beide Ester sind wasserhelle Flüssigkeiten, der erste mit an Äpfel, der zweite mit an Ozon erinnerndem Geruch.

### 6. Primäre und tertiäre Phosphate

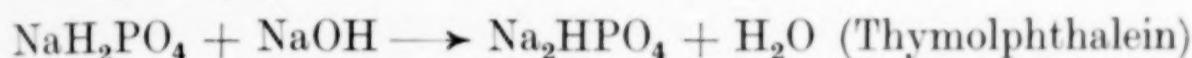
a) Darstellung der primären Phosphate. Die primären Phosphate des Li, Na und K wurden aus den Hydroxyden, die des Rb und Cs aus den Carbonaten durch Neutralisation mit Phosphor-

<sup>1)</sup> E. BAUDRIMONT, Ann. chim. phys. (4) **2**, 8.

<sup>2)</sup> Bezuglich der näheren Darstellungsbedingungen und ihre Abänderung gegenüber der Vorschrift von BAUDRIMONT muß auf die Dissertation von G. SCHULZE, Dresden 1939 verwiesen werden.

<sup>3)</sup> J. W. BRÜHL, Ber. dtsch. chem. Ges. **37** (1904), 2066.

säure gegen Bromphenolblau hergestellt. Nach Entfernen des Indikators mit Tierkohle wurden die erhaltenen Lösungen der Phosphate eingedampft und die anfallenden Salze durch mehrfache Kristallisation in genügender Reinheit gewonnen. Auf diesem Wege wurden hergestellt:  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ ,  $\text{RbH}_2\text{PO}_4$  und  $\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . Vor der Belichtung wurden die Lösungen stets durch ein Membranfilter filtriert. Mit Ausnahme von  $\text{LiH}_2\text{PO}_4$  wurden diese Salze durch titrimetrische Bestimmung des  $\text{PO}_4$ -Gehaltes auf ihren Reinheitsgrad geprüft:



#### Analysenergebnisse

Salz	Gef. in %	Ber. in %
$\text{LiH}_2\text{PO}_4$ (grav.) . .	91,41	91,37
$\text{NaH}_2\text{PO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . .	60,94	60,88
$\text{KH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	69,76	69,81
$\text{RbH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	52,00	52,06
$\text{CsH}_2\text{PO}_4$ . . . . .	41,39	41,34

β) Darstellung der tertiären Phosphate. Zu der ungünstigen Eigenschaft dieser stark alkalisch reagierenden Salze, hartnäckig jede Art von Verunreinigungen, die in Gestalt von Spuren trübender oder färbender Beimischungen vorhanden waren, festzuhalten, kam noch das Unvermögen, in gut ausgebildeten Kristallen isolierbar zu sein. Eine Reinigung durch Umkristallisation war daher nicht möglich. Je nach den gewählten Ausgangsmaterialien bestanden die störenden Stoffe teils aus  $\text{Fe}_2\text{O}_3$ , teils aus  $\text{SiO}_2$ , beide in kolloider Verteilung. Meistens aber waren sie nicht zu identifizieren, so daß sie nur auf in langwierigen Versuchen rein empirisch gefundenen Wegen entfernt werden konnten. Die zur Reinigung angewandten Stoffe wie Tierkohle, Filterschleim,  $\text{CaCO}_3$  und hochgeglühtes  $\text{Ba}_3(\text{PO}_4)_2$  zeigten nur schwache klärende bzw. entfärbende Wirkung. Auffallend widerstandsfähig gegen die hochalkalischen Flüssigkeiten erwiesen sich Membranfilter, die, wenn möglich, zum Entfernen der trübenden Verunreinigungen benutzt wurden. Erfolgreich waren die Bemühungen schließlich dadurch, daß die Vorprodukte, bestehend aus Alkalihydroxyd (Na, K) oder -sulfat (Rb) und Phosphorsäure, nicht direkt in tertiäres Phosphat überführt, sondern zunächst in leicht zu reinigendes primäres oder sekundäres Phosphat verwandelt wurden. Erst dann wurde das zur Bildung tertiärer Salze noch fehlende Alkali zugefügt.

**Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Für die Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Darstellung bestand nur die Vorschrift v. BERG<sup>1)</sup>. Er ließ eine Lösung von 2 Mol H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 3 Mol Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> über Schwefelsäure eindunsten und erhielt farblose, kurze Prismen, die stark hygroscopisch waren. Das entstandene Salz sollte die Zusammensetzung Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O haben.

Wir stellten das Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zuerst nach dieser Vorschrift dar. Das von diesem Produkt erhaltenen Ramanspektrum zeigte aber, daß kein tertiäres, sondern nur sekundäres Salz entstanden war. Das heißt die OH'-Konzentration des Rubidiumkarbonats reichte nicht aus, um das dritte H-Atom der H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zu binden. Wir wählten deshalb den Umweg über das RbOH, das mit etwas weniger als der berechneten Menge H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> umgesetzt wurde. Auf Isolierung und Analyse konnte zunächst verzichtet werden, da wir nur eine möglichst konzentrierte Lösung brauchten und außerdem aus dem Ramanspektrum mit genügender Sicherheit auf das Vorliegen von tertiärem Phosphat geschlossen werden konnte.

Ausgangsprodukt für die Darstellung des RbOH war chemisch reines Rb<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> der Burbach-Kali-Werke. Das Karbonat wurde in Sulfat überführt und dieses als Rb-Alaun mehrfach umkristallisiert, wodurch die leichteren Alkalien vollständig entfernt wurden. Zu der siedenden Lösung des reinen Rb-Alauns wurde die berechnete Menge Ba(OH)<sub>2</sub> gegeben. Dabei entstand BaSO<sub>4</sub>, RbOH, Al(OH)<sub>3</sub> bzw. Rb-Aluminat. Durch Sättigen des Filtrates mit CO<sub>2</sub> wurde das vorhandene Aluminat in Al(OH)<sub>3</sub> und RbHCO<sub>3</sub> verwandelt. Nach der Filtration wurde die stark verdünnte Lösung weitgehend eingeengt, mit Schwefelsäure neutralisiert und zur Trockene verdampft. Das so erhaltene, vollkommen reine Rb<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (67,5 g) wurde mit der berechneten Menge Ba(OH)<sub>2</sub> (80 g Ba(OH)<sub>2</sub>·8H<sub>2</sub>O) zu RbOH und BaSO<sub>4</sub> umgesetzt. Die filtrierte, etwa 50 g RbOH enthaltende Lösung wurde im Vakuum auf ungefähr 150 cm<sup>3</sup> eingeengt. Filtration und Eindampfen mußten unter sorgfältigem Ausschluß der Luft-Kohlensäure vorgenommen werden. Anschließend wurde soviel H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> zugegeben, daß eine Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung mit etwa 10% überschüssigem RbOH entstand. Dieselbe wurde im Vakuum bis zu einem Gehalt von etwa 60% Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> eingedampft, durch ein Membranfilter nach P. A. THIESSEN filtriert (Abb. 6) und belichtet.

Analyse: 58,22% Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und 7,3% RbOH. PO<sub>4</sub> gravimetrisch, Gesamt-Rb nach Überführung der Probe in RbH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> gravimetrisch durch PO<sub>4</sub>-Bestimmung.

Molverhältnisse: Rb<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·0,42 RbOH·11,52 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> E. v. BERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **34** (1901), 4183.

**K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Das käufliche Produkt enthält stets gefärbte Verunreinigungen kolloider Art, die sich im Ramanspektrum durch einen starken Untergrund störend bemerkbar machen. Aus der wäßrigen Lösung, die bis zur sirupösen Beschaffenheit eingedampft werden kann, kristallisiert das K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> oder irgendeines seiner Hydrate äußerst schwer aus, so daß eine Reinigung durch Umkristallisation nicht möglich ist. Mit Hilfe eines von JÄNECKE<sup>1)</sup> angegebenen Verfahrens konnte jedoch das K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> in Form des Hydrates K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·8H<sub>2</sub>O genügend rein abgeschieden werden. Da wir nur eine 47,8%ige Lösung brauchten, war die Reinigung über das Oktohydrat, das 59,6% K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> enthält, möglich. Zur Gewinnung des Oktohydrates wurden 300 g K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> (pur. Merck) in 180 cm<sup>3</sup> Wasser gelöst. Nach 2—3 stündigem, in mäßigem Strom erfolgenden Einleiten von NH<sub>3</sub> in diese Lösung fiel das Hydrat in reichen Mengen aus. Das Salz wurde darauf mit gut getrockneter Luft abgenutscht und mit der berechneten Menge H<sub>2</sub>O und KOH auf die gewünschte Zusammensetzung K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·0,42 KOH·11,52 H<sub>2</sub>O gebracht. Nach Filtration durch ein Membranfilter (Abb. 6) war die Lösung für die Ramanuntersuchung brauchbar.

Bessere Ergebnisse lieferte die folgende Methode. Man stellte zunächst aus KOH (p. a.) und reiner H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> durch mehrfaches Umkristallisieren reinstes KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> dar. Dadurch gelang eine vollständige Entfernung der Fremdstoffe. In der nach Zusatz der restlichen KOH entstandenen K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Lösung schied sich nach mehrätigem Stehen eine höchstwahrscheinlich aus dem KOH stammende geringe Menge Fe(OH)<sub>3</sub> in Flocken ab, wodurch die kolloiden Verunreinigungen restlos entfernt wurden. Nach der Filtration durch eine Glasfritte G 5 auf G 3 resultierte eine sehr reine Phosphatlösung.

Analyse: PO<sub>4</sub> gravimetrisch 47,8% K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Gesamtkalium wie bei Rb-Phosphat angegeben ergab 5,33% freies KOH. Das Molverhältnis der zur Untersuchung verwendeten Lösung: K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>·0,42 KOH·11,55 H<sub>2</sub>O.

<sup>1)</sup> E. JÄNECKE, Z. physik. Chem. 127 (1927), 75.

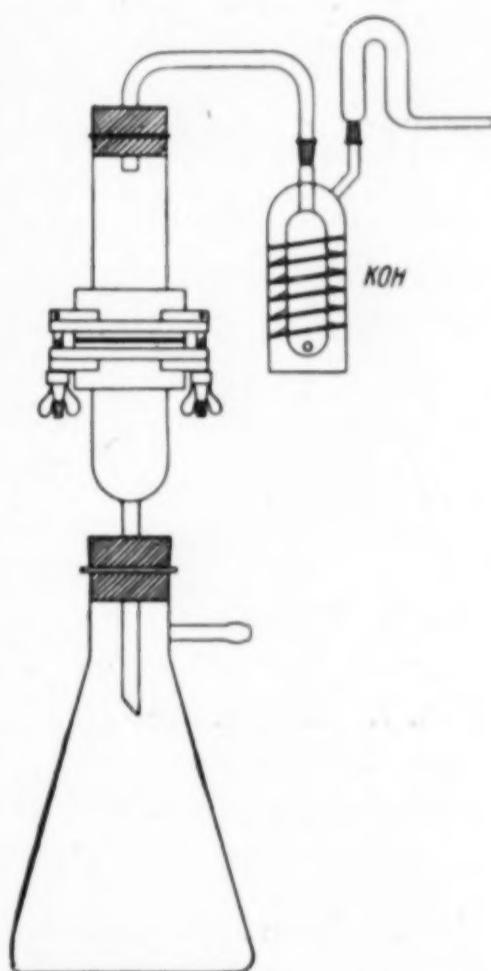


Abb. 6. Apparatur zur Filtration der Alkaliphosphate unter Ausschluß von CO<sub>2</sub>

**Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>**

Die Schwerlöslichkeit des Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> gestattet es nicht, ein System von der gleichen Zusammensetzung wie bei Rb und K beschrieben zu untersuchen. Selbst bei 100° bildet dieses System keine homogene

Lösung, so daß auch die sonst von uns benutzte Heizküvette<sup>1)</sup> nicht zur Anwendung kommen konnte.

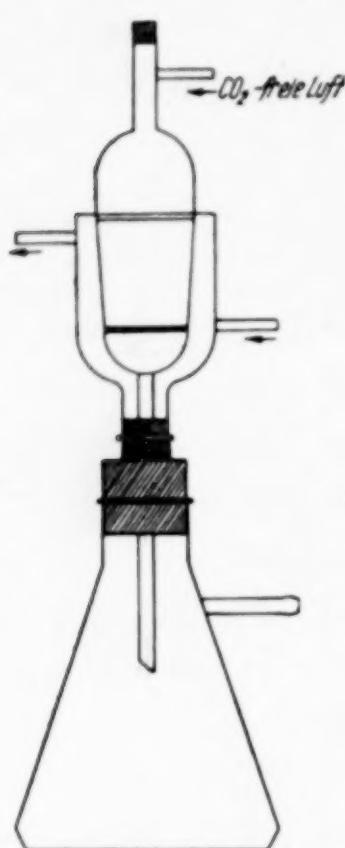


Abb. 7. Apparatur  
zur Heißfiltration  
hochprozentigen Na-  
Phosphates

Um die Abhängigkeit der Spektren der tertiären Phosphate vom Kation auch beim Na zu untersuchen, wurde das System Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 0,42 NaOH · 23,0 H<sub>2</sub>O, das bei 70° flüssig wird, eingesetzt und mit der entsprechenden aus K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und KOH (32,6% K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, 3,62% KOH) bestehenden Mischung verglichen. Mit Thymolphthalein als Indikator wurde aus NaOH (p. a.) und Phosphorsäure das primäre Salz hergestellt, durch Umkristallisation gereinigt und ins tertiäre Salz mit (NaOH) überführt und noch mehrmals umkristallisiert. Die nach Zufügen der berechneten Menge NaOH und H<sub>2</sub>O zum tertiären Salz erhaltene Mischung (Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 0,42 NaOH · 23,0 H<sub>2</sub>O) wurde auf 80° erwärmt und durch eine mit Heizmantel versehene Glasfritte G 5 auf G 3 filtriert (Abb. 7).

Analyse: PO<sub>4</sub> gravimetrisch ergab 27,6% Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>. Bestimmung des Gesamt-Na nach Überführung in primäres Phosphat: 2,8% NaOH.

Molverhältnis: Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> · 0,41 NaOH · 22,75 H<sub>2</sub>O.

### III. Die Ramanspektren und ihre Diskussion

#### a) Säuren und Ester

Wie eingangs bemerkt, konnte sowohl bei der von HANTZSCH<sup>2)</sup> auch 100%ig als Azisäure angesprochenen H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> („Herkules unter den Säuren“) wie der Perchlorsäure<sup>3)</sup> nachgewiesen werden, daß auch diese Säuren wasserfrei Pseudosäuren sind<sup>4)</sup>, die sich beim Verdünnen in die Aziform umlagern, also in 2 Molekülformen auftreten.

<sup>1)</sup> A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 333; Kolloid-Z. **85** (1938), 11.

<sup>2)</sup> A. HANTZSCH, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **24** (1918), 201; **29** (1923), 221; **30** (1924), 194; **31** (1925), 167.

<sup>3)</sup> A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 329.

<sup>4)</sup> Vgl. dazu auch die nächste Mitteilung: Über Sulfomonopersäure.

Existieren bei einem Stoff aber mehrere Molekülformen, dann müßten sich diese wegen der verschiedenen Kräfteverteilung und der geänderten räumlichen Massenverhältnisse in ihren zugehörigen Ramanspektren sowohl in ihrem Linienhabitus als auch in ihrer Linienzahl unterscheiden. Die Veränderung der Linienzahl wird vor allem bei einer gleichzeitigen Symmetrieveränderung stark hervortreten. So zeigen die am hiesigen Institut eingehend untersuchten Säuren  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HClO}_4$  in 100%iger Form 10 bzw. 7 Linien (Pseudoform) und in verdünnter Lösung nur 4 Linien, wobei letztere in vollkommen geänderter Intensitätsverteilung auftreten und einer anderen, nämlich der Aziform zukommen.

Ganz anders liegen nun die Verhältnisse bei der Orthophosphorsäure. Die in Abb. 8 graphisch dargestellten Spektren (vgl. auch Tabelle 5) Nr. 1—5 zeigen, daß Linienhabitus und Linienzahl bei der 100%igen und verdünnten Orthophosphorsäure vollkommen identisch

Tabelle 5  
Frequenzwerte in  $\text{cm}^{-1}$  (zu Abb. 14)

1. $\text{H}_3\text{PO}_4$	100%ig:	359, 496, 910, 1079
2.	84%ig:	368, 496, 910, 1062
3.	40%ig:	372, 494, 898, 1054
4.	30%ig:	374, 496, 893, 1052
5.	10%ig:	370, 495, 888, 1054
6. $\text{LiH}_2\text{PO}_4$	39%ig:	402, 521, 890, 1058
7.	25%ig:	401, 511, 882, 1074
8.	10%ig:	403, 516, 877, 1074
9. $\text{NaH}_2\text{PO}_4$	39%ig:	401, 511, 885, 1050
10.	25%ig:	397, 513, 881, 1074
11.	10%ig:	395, 513, 877, 1074
12. $\text{KH}_2\text{PO}_4$	35%ig:	402, 513, 883, 1069
13.	22%ig:	401, 514, 880, 1074
14.	10%ig:	402, 514, 877, 1075
15. $\text{RbH}_2\text{PO}_4$	45%ig:	390, 513, 883, 1075
16.	25%ig:	403, 515, 880, 1073
17.	10%ig:	398, 510, 877, 1076
18. $\text{CsH}_2\text{PO}_4$	40%ig:	399, 515, 882, 1074
19.	10%ig:	401, 516, 876, 1073
20. $\text{K}_2\text{HPO}_4$	62%ig:	400, 532, 867, 980, 1092, 1121, 1236
21. $\text{Na}_3\text{PO}_4$ (NaOH)	23,3%ig:	420, 557, 938, 1020
22. $\text{K}_3\text{PO}_4$ (KOH)	32,6%ig:	420, 562, 937, 1022
23. $\text{K}_3\text{PO}_4$ (KOH)		417, 557, 937, 1026
24. $\text{Rb}_3\text{PO}_4$ (RbOH)		423, 559, 936, 1027
25. $\text{K}_3\text{PO}_4$ o. KOH	53,0%ig:	415, 548, 932, 1026
26. $\text{K}_3\text{PO}_4$ o. KOH	10,0%ig:	417, 553, 932, 1025

sind, und damit auch jeder Anhaltspunkt für das Auftreten verschiedener Molekülformen fehlt<sup>1)</sup>.

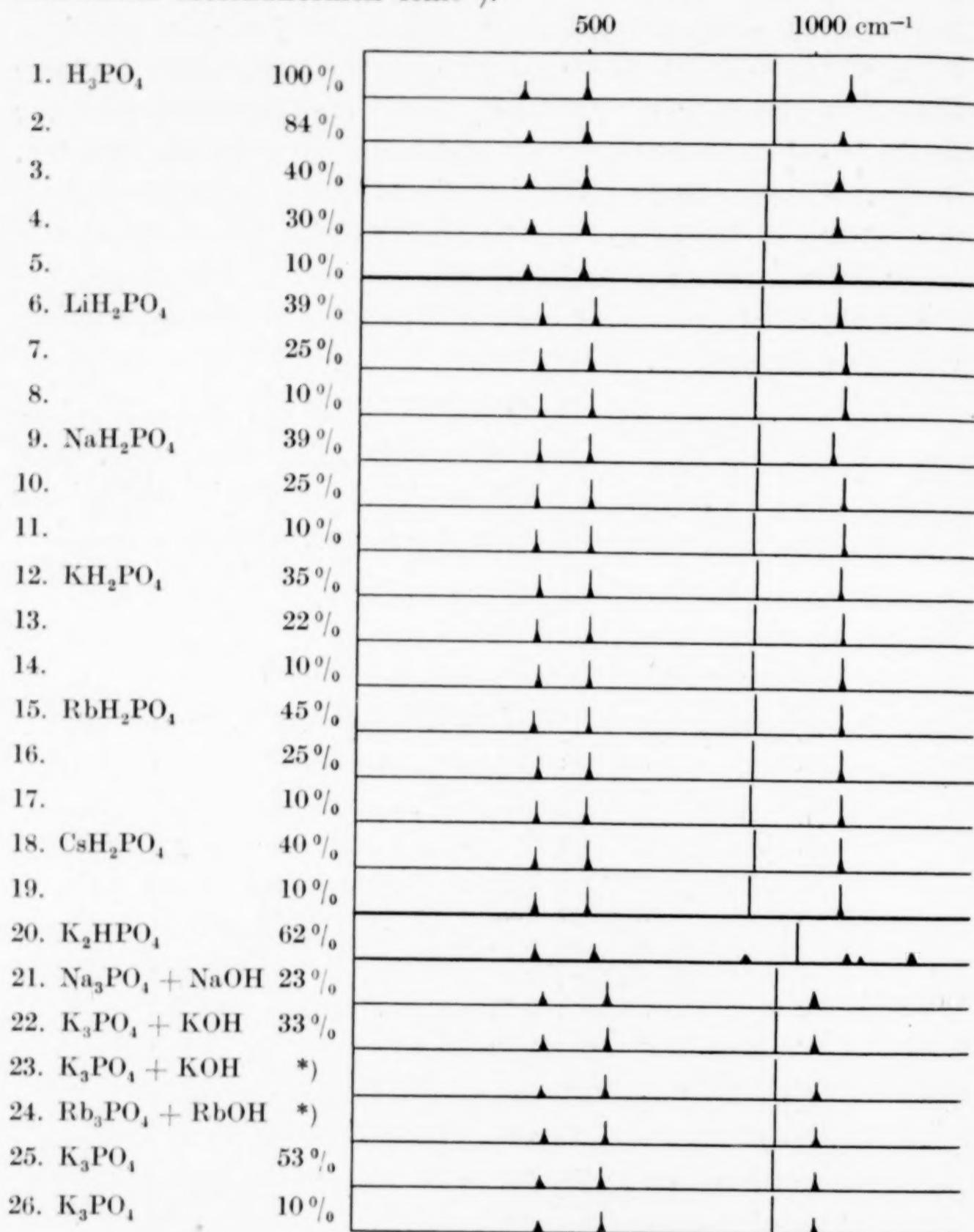


Abb. 8. Die Ramanspektren der Phosphorsäuren und ihrer Salze

\*)  $\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot 0,42 \text{ MeOH} \cdot 11,5 \text{ H}_2\text{O}$

Die beiden möglichen Konstitutionen der Orthophosphorsäure sind die Aziform  $\text{H}_3[\text{PO}_4]$  bzw. die Pseudoform  $\text{PO} \cdot (\text{OH})_3$ . Für die letztere Form, die in der 100%igen Säure vorliegen sollte, müßte,

<sup>1)</sup> Auf den geringen, hier beobachteten Frequenzabfall wird weiter unten eingegangen werden.

da sie homöopolare O—H-Bindungen enthält, das Auftreten der charakteristischen OH-Frequenz erwartet werden. Nun konnten wir, im Gegensatz zu MÉDARD<sup>1)</sup>, selbst bei äußerst langen Belichtungszeiten (bis 360 Stunden) diese Frequenz nicht auffinden, obgleich die Aufnahmen in dem fraglichen Gebiet fast untergrundfrei waren. Allerdings ist das Fehlen der OH-Frequenz kein eindeutiger Beweis für das Fehlen einer OH-Bindung (vgl. weiter unten) und damit für das Fehlen der Pseudoform. Jedoch sprechen noch andere Gründe gegen das Vorhandensein der Pseudoform. Das 8atomige H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>-Molekül könnte maximal  $3 \cdot 8 - 6 = 18$  Frequenzen bedingen. In Wirklichkeit zeigt aber die Orthophosphorsäure in jeder Konzentration nur 4 Linien. Bei den extrem langen Belichtungszeiten ist es schwer vorstellbar, daß das Spektrum nicht vollständig ist. Es ist also unwahrscheinlich, daß eine unsymmetrische komplizierte Molekülform mit mehr als 4 Linien vorliegt.

Das Auftreten von 4 Linien ist weiterhin charakteristisch für die primären Phosphate und wahrscheinlich dem Ion H<sub>2</sub>PO<sub>4</sub><sup>-</sup> zuzuschreiben (vgl. Spektren 6—19). Auch in der verdünnten und höher konzentrierten Orthophosphorsäure haben wir diese 4 Linien in gleicher Intensitätsverteilung beobachtet. Bei den hoch konzentrierten Säuren (von 80% aufwärts) zeigten sich bisher nur 3 Linien<sup>2)</sup>. Jedoch ist es uns im Verlaufe dieser Untersuchungen gelungen, mit Hilfe extrem langer Belichtungszeiten, selbst bei der 100%igen Orthophosphorsäure die vierte Frequenz zu erhalten. Das Auftreten von 4 Frequenzen machen die Existenz einer Tetraedergruppe sehr wahrscheinlich. Die Auswahlregeln<sup>3)</sup> lassen für eine schwerpunktbesetzte Tetraedergruppe XY<sub>4</sub> nur 4 von 9 möglichen Linien zu. Das Spektrum setzt sich dabei aus einer 2fach und einer 3fach entarteten Deformationsschwingung, einer nicht entarteten totalsymmetrischen Schwingung von großer Intensität (Pulsationsschwingung) und einer 3fach entarteten Valenzschwingung zusammen<sup>4)</sup>. Im Spektrum der Orthophosphorsäure zeichnet sich ebenfalls eine (bei  $\sim 900 \text{ cm}^{-1}$ ) der

<sup>1)</sup> L. MÉDARD, Compt. rend. **198** (1934), 1407.

<sup>2)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 289; Angew. Chem. **49** (1936), 320; L. MÉDARD, Compt. rend. **198** (1934), 1407; H. NISI, Jap. J. Physics **5** (1929), 119; die weitere vollständige Literatur vgl. bei A. SIMON, Z. angew. Chem. **51** (1938), 790.

<sup>3)</sup> G. PLACZEK, Z. Physik **70** (1931), 84; Handbuch d. Radiologie, 2. Aufl., Bd. 6 (II) (1934), 205.

<sup>4)</sup> Nähere Zuordnung vgl. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 337, Tabelle 3.

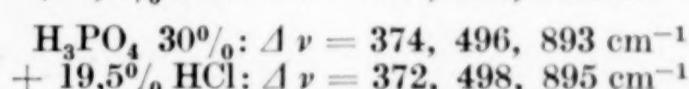
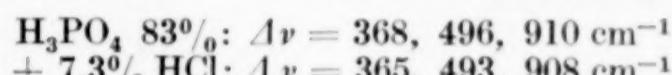
4 Frequenzen durch hohe Intensität aus, so daß die Analogie zu Tetraedermolekülen weitgehend vorhanden ist. Die Ausbildung eines Tetraeders ist aber nur möglich bei der Aziform  $H_3[PO_4]$ . Da hierbei aber die H-Atome ionogen gebunden sind, müßte das Spektrum der Orthosäure mit dem der tertiären Phosphate identisch sein. Abgesehen von einem Ansteigen der Frequenzwerte bei den tertiären Phosphaten ist das auch tatsächlich der Fall (vgl. Abb. 8, Spektren 21—26). So sprechen zunächst die obigen Befunde für die Aziform. Die Vermutung, daß sich die Pseudoform der Phosphorsäure, die im Gleichgewicht mit der Aziform stehen könnte, evtl. schwer anregen läßt und so nicht zur Beobachtung gelangen kann, wurde durch die Untersuchungen an der  $HNO_3$ ,  $HClO_4$ ,  $H_3AsO_4$  und  $H_2SO_5$  sehr unwahrscheinlich gemacht.

Schon im experimentellen Teil wurde hervorgehoben, daß die Orthophosphorsäure oberhalb 85% teilweise in Pyrosäure übergeht, und die 100%ige Orthosäure nur im kristallinen Zustand pyrosäurefrei zu gewinnen ist. Nun gingen aber diese reinen Orthosäurekristalle beim Schmelzen wiederum teilweise in Pyrosäure und hydratisierte Orthosäure über. Da die Ramanspektren nun mit der geschmolzenen Säure aufgenommen wurden, konnte man in Wirklichkeit nur Orthosäure im Gemisch mit wenig Pyrosäure untersuchen, wobei es nahe liegend war, anzunehmen, daß sich ein Teil der Phosphorsäureprotonen hydratisiert, da gleichzeitig mit einem Mol Pyrosäure ein Mol  $H_2O$  entstehen muß. Allerdings betrug der Anteil an Pyrosäure in den ersten Tagen maximal 3—5%. Durch Bildung dieser Pyrosäuremengen konnte daher nicht so viel Wasser zur Hydratation der verbleibenden Orthosäure frei werden, daß dadurch das Vorliegen der Aziform vorgetauscht werden konnte. Jedoch konnte die entstehende Pyrosäure das spektrale Bild verwischen, da auch diese Molekülform im Spektrum auftreten müßte. Nun zeigten aber besonders angestellte Versuche, daß die Pyrosäure in 15%iger Lösung bei den üblichen Belichtungszeiten nur eine Linie hervorruft, was für eine allgemein schwere Anregbarkeit dieses Moleküls spricht. Die Pyrosäure konnte sich deshalb bei den kleinen Konzentrationen, wie sie durch die Disproportionierungen entstanden, niemals störend bemerkbar machen. (Im Spektrum der 360 Stunden belichteten Säure ist diese Linie der Pyrosäure ganz schwach vorhanden.) So ist es auch verständlich, daß wir in der Phosphorsäure beim Verdünnen stets dasselbe Linienmuster auffinden mußten.

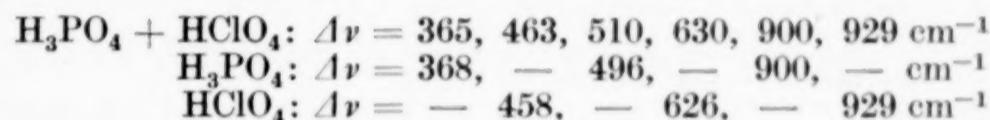
Nun sollte es nach den Untersuchungen von STÜBER, BRAIDA und BANTHIEN<sup>1)</sup>, sowie CRANSTON und BROWN<sup>2)</sup> möglich sein, das Gleichgewicht zwischen Azi- und Pseudoform bei der  $H_3PO_4$  mit Hilfe von starken Mineralsäuren zugunsten der Pseudoform zu verschieben. Beim Vergleich zwischen den Ramanspektren der Orthosäure (83%) und einer gleich konzentrierten mit HCl-Gas gesättigten Lösung war aber kein Unterschied zu erkennen<sup>3)</sup>, wie die folgende Zusammensetzung ausweist.

### Zusammenstellung

Es sind nur die gut vermeßbaren Linien aufgeführt.



Auch ein Gemisch von 83%iger  $H_3PO_4$  und 75%iger  $HClO_4$  (1 : 1 Mole) zeigte nur ein unverändertes additives Spektrum:



Bei den Absorptionsmessungen hätte man nach HANTZSCH<sup>4)</sup> im Falle der Orthophosphorsäure einen identischen Verlauf der Absorptionskurven der wasserfreien Säure und des Esters und einen abweichenden für die verdünnte Säure erwarten sollen. Leider war es uns aus apparativen Gründen nicht möglich, den Kurvenverlauf in das kürzerwellige Ultraviolett (< 2400 Å) zu verfolgen. In dem uns zugänglichen Gebiet, so viel zeigen die orientierenden Versuche (Abb. 9a, b, c), weist der Absorptionsverlauf der 3 Stoffe nicht so charakteristische Unterschiede auf, um daraus auf verschiedene Molekülformen zu schließen.

Während die bisherigen Ausführungen gezeigt haben, daß die Frage, ob die Orthophosphorsäure Azi- oder Pseudoform besitzt, mehr für die Aziform entschieden werden muß, sollen im folgenden weitere Versuchsergebnisse diskutiert werden, die das Vorhandensein der Pseudoform nicht ganz ausschließen lassen.

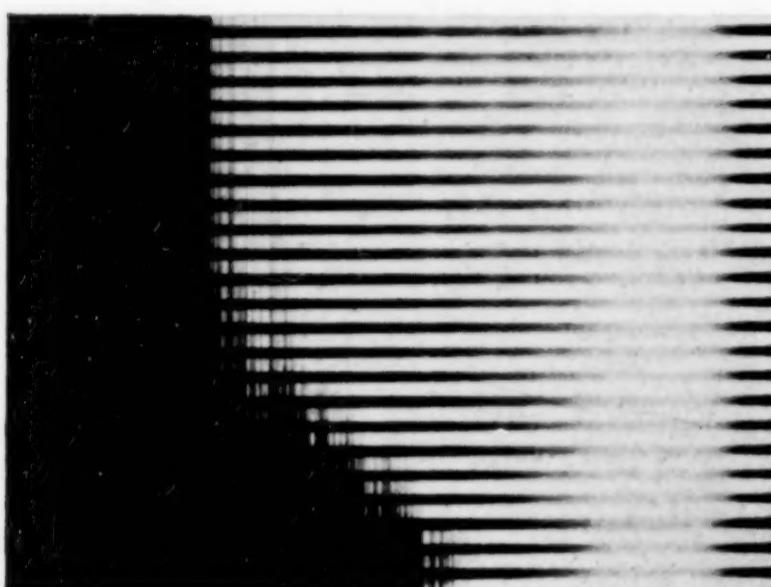
<sup>1)</sup> G. JANDER u. K. F. JAHR, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 263; C. STÜBER, A. BRAIDA u. G. JANDER, Z. physik. Chem. Abt. A **171** (1934), 320.

<sup>2)</sup> J. A. CRANSTON u. H. F. BROWN, J. Roy. techn. Coll. **3** (1936), 569.

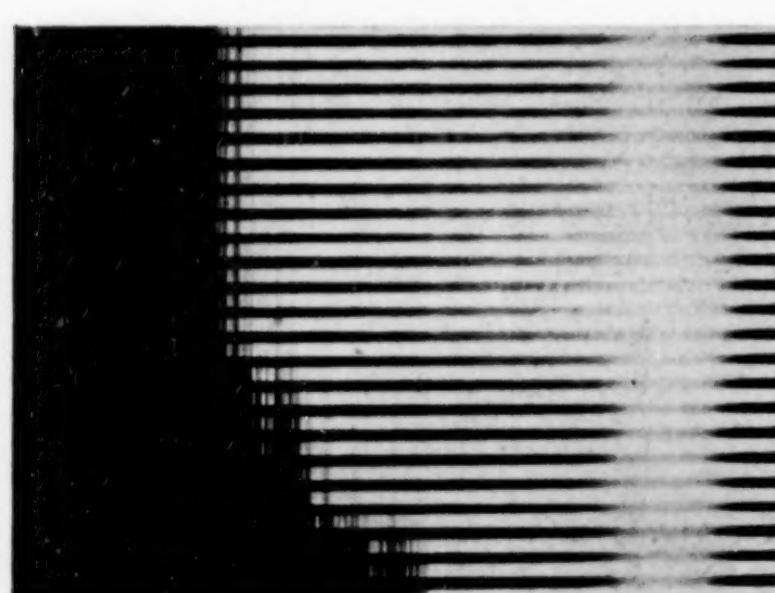
<sup>3)</sup> Die 100%ige  $H_3PO_4$  nimmt so wenig HCl auf, daß wir die Untersuchung einer 83%igen und noch verdünnteren Säure vorzogen.

<sup>4)</sup> A. HANTZSCH, vgl. Anmerkung 2, S. 332.

Abb. 9. Absorptionsspektren von

a)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  100 %

b) Ester

c)  $\text{H}_3\text{PO}_4$  verd.

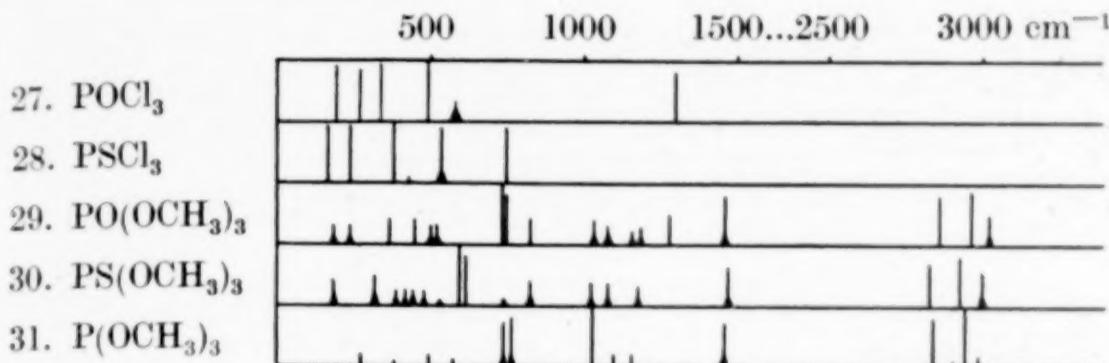
Wir versuchten zu nächst, auf einem grund sätzlich anderen Weg das spektrale Bild der Pseudo form der Orthophosphorsäure aufzufinden. Wir gingen dabei von der Vor aussetzung aus, daß bei einem Ersatz der OH-Grup pen im Pseudosäuremolekül  $\text{O} : \text{P}(\text{OH})_3$  durch andere Substituenten, der Habitus der Spektren angenähert erhalten bleiben mußte. Als Vertreter solcher Derivate wählten wir das  $\text{POCl}_3$  und den Methylester  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ . Ergänzend wurden auch noch die entsprechenden Derivate der Monothiophosphorsäure  $\text{PS}(\text{OH})_3$ , nämlich das  $\text{PSCl}_3$  und  $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$  untersucht<sup>1)</sup>. Die Spektren sind in Abb. 10 (Nr. 27—31) dargestellt (vgl. auch Tabelle 6).

Die Schwingung zwis chen einer OH-Gruppe und einem Zentralatom X darf man wegen der äußerst kleinen Masse des H-Atoms in erster Näherung als eine Schwingung zwischen X und O auffassen. Macht man weiterhin die Voraussetzung, daß in einem Molekül  $\text{X}(\text{OH})_n$  beim Ersatz aller OH-Gruppen z. B. durch

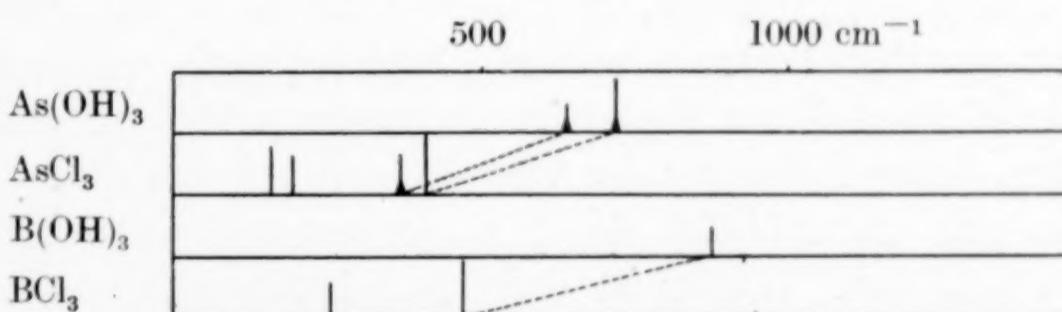
<sup>1)</sup> A. SIMON u. G. SCHULZE, Naturwiss. 25 (1937), 669.

Tabelle 6

27. $\text{POCl}_3$	190, 267, 336, 488, 578, 1295
28. $\text{PSCl}_3$	168, 244, 382, 429, 536, 747
29. $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$	188, 241, 368, 455, 498, 523, 734, 750, 848, 1037, 1079, 1155, 1187, 1275, 1460, 2857, 2958, 3022
30. $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$	191, 324, 388, 419, 445, 475, 532, 594, 616, 737, 826, 1024, 1076, 1176, 1432, 2828, 2930, 2997
31. $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ <sup>1)</sup>	278, 378, 500, 580, 737, 767, 1030, 1103, 1173, 1460, 2836, 2903, 2941, 2986

Abb. 10. Ramanspektren von Verbindungen,  
die sich von der Pseudoform der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ableiten

Cl-Atome die Symmetrie des Moleküls erhalten bleibt, dann müßte die Linienzahl und auch der Habitus fast unverändert bleiben. Allerdings fällt bei der Substitution der OH-Gruppe die „innere Schwingung“  $\text{O} \leftrightarrow \text{H}$  bei  $3400 \text{ cm}^{-1}$  weg. Es wäre lediglich wegen der Massenvergrößerung  $\text{O} = 16$  auf  $\text{Cl} = 35$  ein allgemeiner Abfall der Frequenzwerte zu erwarten, vorausgesetzt, daß die Bindekräfte  $\text{X} \leftrightarrow \text{O}$  und  $\text{X} \leftrightarrow \text{Cl}$  in einer ähnlichen Größenordnung bleiben. Tatsächlich werden diese Näherungsvorstellungen durch das Experiment bestätigt. In Abb. 11 sind die Übergänge  $\text{As}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{AsCl}_3$  und  $\text{B}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{BCl}_3$

Abb. 11. Frequenzänderung mit Erhöhung der Masse  
der an das Zentralatom gebundenen Atomgruppen bzw. Atome

dargestellt. Hierbei ist allerdings zu bemerken, daß die Spektren der Säuren  $\text{As}(\text{OH})_3$  und  $\text{B}(\text{OH})_3$  nicht vollständig sind.

Auch für den Übergang  $\text{PO}(\text{OH})_3 \rightarrow \text{POCl}_3$  sollte ein ähnliches Verhalten vermutet werden. Nur muß man hierbei noch folgendes

<sup>1)</sup> Nach A. W. REITZ u. R. SABATHY, Z. phys. Chem. Abt. B 41 (1938), 151.

bedenken: In einem Molekül  $\text{PO}(\text{OH})_3$  ist, vor allem wenn die H-Atome z. B. durch „Wasserstoffbindung“ polarer werden, die Möglichkeit gegeben, daß sich ein  $\text{PO}_4$ -Tetraeder ausbilden kann, was im  $\text{POCl}_3$  ausgeschlossen ist. Hier kann höchstens pyramidale Struktur auftreten. Das heißt, wir können bei einem derartigen Übergang mit einer Symmetrieveränderung rechnen, die beim  $\text{POCl}_3$  in bezug auf die Orthosäure zu einer Linienvermehrung führen wird. In Abb. 12

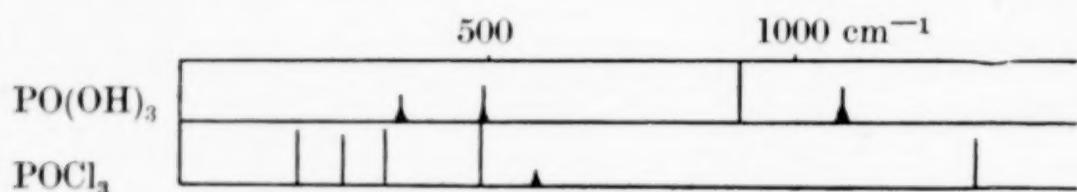


Abb. 12. Vergleich der Ramaspektren von  $\text{PO}(\text{OH})_3$  und  $\text{POCl}_3$

kommt sowohl die Symmetrieveränderung als auch die Massenerhöhung deutlich zum Ausdruck.

Nun steht das Auftreten der Linie  $1295 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{POCl}_3$  in einem gewissen Widerspruch zu den obigen Ausführungen. Denn nach diesen ist das Erscheinen einer höher gelegenen Frequenz beim Übergang  $\text{OH} - \text{Cl}$  nicht vorauszusehen. Dieser unregelmäßige Befund scheint aber erklärbar zu sein durch das Ergebnis eines Versuches, den wir aus folgenden Erwägungen heraus anstellten:

Im Verlaufe der vorliegenden Untersuchungen gelangten wir immer mehr zu der Ansicht, daß sich in der Orthophosphorsäure die Einzelmoleküle gegenseitig stark beeinflussen, wodurch eine weitgehende Polymerisation bedingt wird (vgl. Viskosität). Den größten Anteil an dieser Polymerisation wird unserer Ansicht nach die „Wasserstoffbindung“ haben, worauf wir weiter unten noch eingehend zu sprechen kommen werden. Es ist deshalb unmöglich, in der geschmolzenen Säure ein einigermaßen ungestörtes Molekül zu beobachten. Eine Trennung der vorhandenen polymerisierten Moleküle wäre nun grundsätzlich durch Verdünnen mit einem Lösungsmittel zu erreichen. Wasser ist dazu ungeeignet, weil durch dieses die Säure in Ionen gespalten wird, wodurch die evtl. bestehende Pseudoform in die Aziform übergeht. Die Zahl der nichtwäßrigen Lösungsmittel für  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist allerdings äußerst klein. Gute Löslichkeit zeigte die Säure in Acetylaceton und Essigsäureäthylester, wobei letzterer außerdem eine sehr kleine Dielektrizitätskonstante besitzt [6,1<sup>1</sup>]. Das Spektrum der untersuchten  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Esterlösung (26%  $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) ist weitgehend additiv (vgl. Abb. 13 und Tabelle 7, Spektren

<sup>1)</sup> Chemiker-Kalender 1923 II, 392.

Nr. 32—34), enthält aber eine neue Linie bei  $1697\text{ cm}^{-1}$ . Es wäre durchaus denkbar, daß sich der Essigsäureäthylester mit der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  zu Phosphorsäureäthylester und freier Essigsäure umgesetzt haben könnte und die Linie  $1697\text{ cm}^{-1}$  einem dieser beiden Stoffe zugehören würde. Leider stand uns der Phosphorsäureäthylester nicht zur Verfügung, um diese Frage zu klären. Da aber die Essigsäure ebenfalls

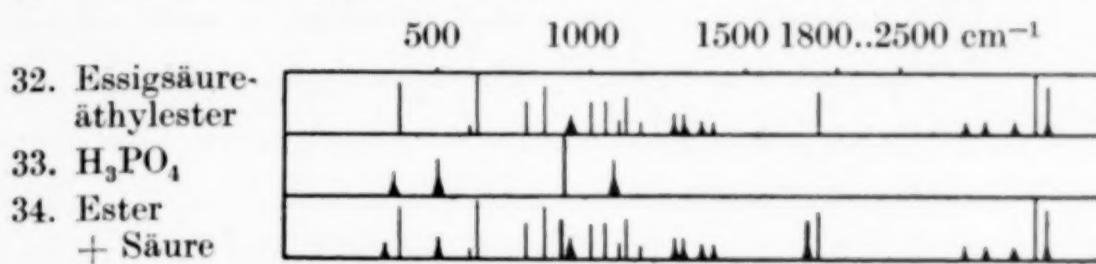


Abb. 13. Vergleich der Ramspektren von 100%iger  $\text{H}_3\text{PO}_4$  mit ihrer Lösung im Essigsäureäthylester

Die von der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  stammenden Linien sind durch die Punkte unter den Linien hervorgehoben. Die Bande  $1079\text{ cm}^{-1}$  der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ist im Spektrum 34 wegen der Esterlinien nicht zu erkennen, aber deswegen auch nicht auszuschließen

Tabelle 7

32. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$	382, 607, 634, 786, 847, 934, 1002, 1045, 1092, 1113, 1164, 1270, 1302, 1360, 1394, 1450, 1735, 2713, 2781, 2873, 2938, 2983
33. $\text{H}_3\text{PO}_4$ 100%	359, 496, 910, 1079
34. $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$ + 26,2% $\text{H}_3\text{PO}_4$	326, 382, 495, 607, 634, 786, 847, 902, 934, 1002, 1045, 1092, 1113, 1164, 1270, 1302, 1360, 1394, 1450, 1697, 1735, 2713, 2781, 2873, 2938, 2983

gut anregbar ist, müßten auch von ihr die stärksten Linien sichtbar werden, die jedoch bei anderen Frequenzwerten liegen und im Spektrum 34 nicht einmal angedeutet sind. Wenn man sich aber vorstellt, daß in der verdünnten  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Esterlösung im Vergleich zur 100%igen Säure die gegenseitige Störung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$ -Moleküle nicht mehr in dem Maße möglich ist, dann könnte man diese Frequenz dem ungestörten Molekül  $\text{PO}(\text{OH})_3$  zuordnen. Man muß zwar auch zwischen Ester- und Säuremolekül eine Wechselwirkung annehmen, die wahrscheinlich nicht in der Größenordnung liegt, wie sie zwischen mehreren Säuremolekülen vorhanden ist, und die vor allem nicht mehr zu dem ursprünglich großen Polymerisationsgrad führen kann.

Vorausgesetzt, daß tatsächlich die Linie  $1697\text{ cm}^{-1}$  charakteristisch für das  $\text{PO}(\text{OH})_3$ -Molekül ist, dann könnte man sich vorstellen, daß sie ihren Wert wegen der Massenänderung  $\text{O}_{16} \rightarrow \text{Cl}_{35}$  auf  $1295\text{ cm}^{-1}$  im  $\text{POCl}_3$  erniedrigt.

Auch das Spektrum des Phosphorsäuretrimethylesters würde sich dann zwanglos einordnen lassen. Im Estermolekül sind die 3 OH-Gruppen durch 3 OCH<sub>3</sub>-Gruppen ersetzt worden, wodurch unter der Voraussetzung gleichbleibender Symmetrie die Erniedrigung der Frequenzwerte resultiert<sup>1)</sup>.

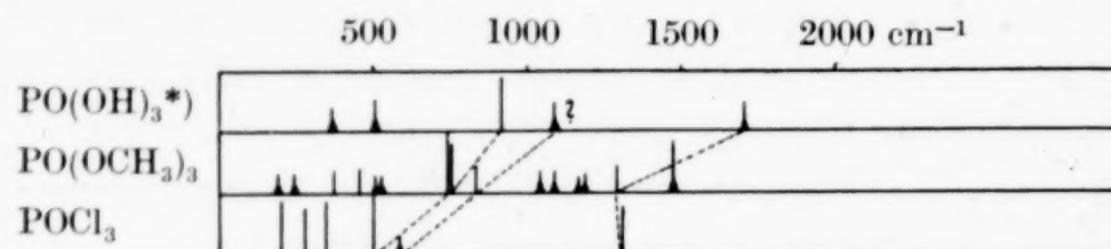


Abb. 14. Frequenzänderungen mit der Masse bei H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und ihren Verbindungen  
\*) PO(OH)<sub>3</sub> in Essigsäureäthylester

Die Linien des Esters (734, 1275 und evtl. 848 cm<sup>-1</sup>) liegen gleichlaufend mit den Massenänderungen OH<sub>(17)</sub> → OCH<sub>3</sub><sub>(31)</sub> → Cl<sub>(35)</sub> zwischen den Linien 900, 1697 (1079) der Säure und den Linien 488, 1295 (578) des POCl<sub>3</sub> (vgl. Abb. 14). Auch bei dem in Abb. 15 dargestellten Übergang H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> → P(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → PCl<sub>3</sub> und As(OH)<sub>3</sub> → As(OCH<sub>3</sub>)<sub>3</sub> → AsCl<sub>3</sub> [vgl. REITZ und SABATHY<sup>2)</sup>] lässt sich ein ganz analoger Frequenzabfall beobachten.

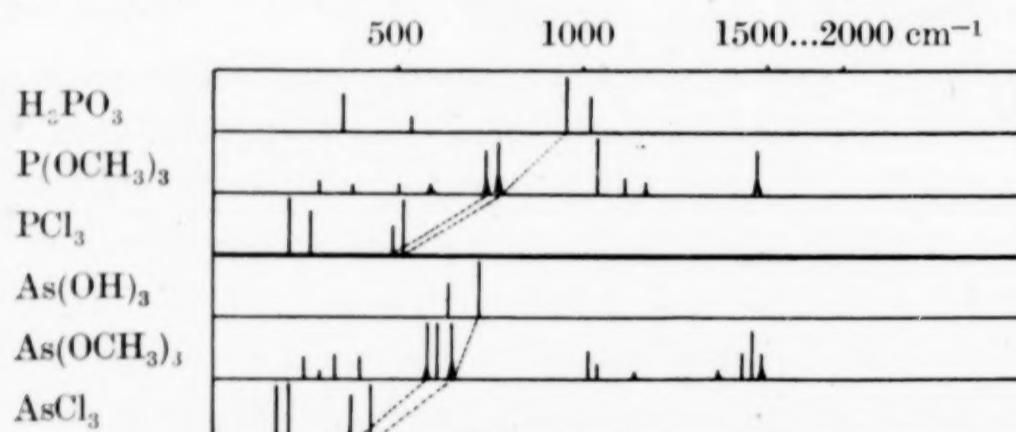


Abb. 15. Ähnliche Frequenzänderungen bei analogen Verbindungen der H<sub>3</sub>PO<sub>3</sub> und H<sub>3</sub>AsO<sub>3</sub>

Charakteristisch für den Übergang Säure → Ester ist das Aufspalten der Hauptfrequenz (= evtl. totalsymmetrische Schwingung), die REITZ und SABATHY<sup>2)</sup> im Falle des arsenigen Säureesters auf eine Störung der pyramidalen Symmetrie infolge freier Drehbarkeit der O-CH<sub>3</sub>-Bindung zurückzuführen.

<sup>1)</sup> Der komplizierte Aufbau des Esterspektrums ist auf die Vielzahl der charakteristischen C—H- und C—O-Schwingungen zurückzuführen. Die Frequenzen der C—H-Valenzschwingungen sind in Abb. 14 nicht eingezeichnet.

<sup>2)</sup> A. W. REITZ u. R. SABATHY, Z. phys. Chem. Abt. B **41** (1938), 151.

Die von uns noch ergänzend untersuchten Körper  $\text{PSCl}_3$  und  $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$  zeigen im Vergleich mit den entsprechenden O-Verbindungen völlig normalen Frequenzabfall.

Die soeben dargelegten Vorstellungen erscheinen auf den ersten Blick etwas erzwungen. Es soll aber weiter unten gezeigt werden, daß sich auch in den Spektren der sekundären Phosphate und der schweren Phosphorsäure Anhaltspunkte finden, die mit der 1697-Frequenz in Zusammenhang gebracht werden können.

Es läßt sich also wohl sagen, daß  $\text{POCl}_3$  und  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$  den spektralen Charakter der Pseudoform genügend erkennen lassen, und daß eine gewisse Ähnlichkeit mit dem Phosphorsäurespektrum nicht von der Hand zu weisen ist. Es sind aber noch andere Gründe vorhanden, die die Annahme einer Pseudoform stützen. Dem Massensystem  $\text{HO}^{\text{O}}\text{P}^{\text{OH}}<\text{OH}$  kann man in erster Näherung die Symmetrie eines Tetraeders zuschreiben, da die OH-Gruppen und die O-Atome fast gleich große Masse haben<sup>1)</sup>. Dieses Pseudotetraeder könnte sich — schwingungsmechanisch gesehen — so wenig vom reinen Tetraeder unterscheiden, daß die bei letzterem auftretenden drei entarteten Schwingungen nicht sichtbar aufspalten, sondern nur zu breiten verwaschenen Banden zusammenfließen. (Von den 4 Frequenzen der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  sind 3 Banden.) Auf einigen unserer Phosphorsäureaufnahmen (Agfa-Isochrom und Spektral Grün Hart) waren bei den zwei vorderen Banden ( $370, 496 \text{ cm}^{-1}$ ) Aufspaltungen angedeutet. Eine objektive einwandfreie Registrierung dieses Doppelcharakters der Banden mit einem Photometer ist nicht gelungen<sup>2)</sup>. Da wir auf keiner der Platten den Eindruck hatten, daß sich die Aufspaltung über die Gesamthöhe des Spektrums erstreckte, photometrierten wir die obere und untere Hälfte des Spektrums einmal getrennt. Dabei wurden tatsächlich verschiedene Intensitätskurven erhalten<sup>2)</sup>.

Trotzdem haben wir Aufnahmen mit einer Optik<sup>3)</sup> größerer Dispersion gemacht, die aber keine reelle Aufspaltung erkennen ließen. Die Aufspaltung dieser Banden ist auch deswegen unwahrscheinlich, weil sie beim sekundären Salz (vgl. weiter unten) nicht erfolgt,

<sup>1)</sup> Eine Symmetrieveränderung durch H muß nicht unbedingt erfolgen, da er nach unseren heutigen Kenntnissen in der Sauerstoffhülle sitzt und die Symmetrie des Moleküls durch gewinkelte Bindungen außerhalb des O nicht erniedrigt.

<sup>2)</sup> Wir verzichten hier auf die Wiedergabe der Mikrophotogramme, bezüglich derer auf die Dissertation von G. SCHULZE, Dresden 1939, verwiesen werden muß.

<sup>3)</sup> Nähere Angaben über die Optik größerer Dispersion vgl. bei A. SIMON u. H. HÖPPNER, Kolloid-Z. 85 (1938), 11.

obgleich dieses der unsymmetrischeren Pseudoform näher steht. Bei der Verwendung von Spektral Grün Hart-Platten möchten wir noch auf eine andere Schwierigkeit hinweisen. Diese Platten sind nicht lichthofffrei. Infolgedessen erscheint in der Umgebung stärkerer Linien eine diffuse Schwärzung, die durch die Gesamthöhe des Spektrums geht und dadurch den Eindruck einer Linie erweckt. Die Auffassung von einem zufälligen Zusammenfließen mehrerer Linien im Spektrum der wasserfreien Phosphorsäure wird dadurch noch bekräftigt, daß im Spektrum des  $H_2PO_4^-$ -Ions die Banden ganz allgemein schmäler werden und vor allem die Frequenz  $1070\text{ cm}^{-1}$  fast linienartig geworden ist<sup>1)</sup>. Wie wir weiter unten bei der Besprechung des Einflusses der „Wasserstoffbindung“ auf das Phosphorsäuremolekül erörtern werden, ist im primären Ion die idealste Anordnung der H-Atome zwischen den polymerisierten Molekülen im Sinne dieser Bindung möglich. Das  $H_2PO_4^-$ -Ion muß deshalb symmetrischer als das Phosphorsäuremolekül sein, was experimentell im Schmälerwerden der Banden zum Ausdruck kommt. Wesentlich unsymmetrischer ist das sekundäre Ion (7 Linien). Hier ist im Gegensatz zum primären Ion keine (scheinbare) Symmetrieerhöhung durch „Wasserstoffbindung“ mehr zu erwarten, und hier erscheint auch eine relativ hohe Frequenz bei  $1236\text{ cm}^{-1}$ <sup>2)</sup>, die man sich durch Aufspaltung der entarteten Valenzschwingung  $1080\text{ cm}^{-1}$  entstanden denken, und die vielleicht mit der 1697-Frequenz der im Ester gelösten Phosphorsäure in Zusammenhang gebracht werden kann.

Es wird aus den obigen Betrachtungen verständlich, daß sich beim Verdünnen der Orthophosphorsäure der Habitus des Spektrums nicht zu ändern braucht. Durch ein kompliziertes Wechselspiel zwischenmolekularer Kräfte gruppieren sich die  $H_3PO_4$ -Moleküle zu einem scheinbar symmetrischen Gebilde, das beim Verdünnen mit Wasser sich in zunehmendem Maße in das durch ähnliche Symmetrie ausgezeichnete  $H_2PO_4^-$ -Ion verwandelt. Wenn man sich vorstellt, daß in der Orthophosphorsäure die drei H-Atome in idealer gleichmäßiger Verteilung der  $PO_4$ -Gruppe zugehören, wodurch ein höherer Symmetriegrad des Moleküls bedingt wäre, dann könnte man die für ein H-Atom leicht herbeizuführende ionogene Bindung ( $H_3PO_4$

<sup>1)</sup> Diese Linie scheint jedoch einen blauverschobenen Flügel zu besitzen, der besonders bei kurzen Belichtungszeiten deutlich sichtbar wird.

<sup>2)</sup> Auch in der  $D_3PO_4$  erscheint eine Frequenz bei  $1204\text{ cm}^{-1}$  (Aufspaltung der Frequenz  $1079\text{ cm}^{-1}$  der  $H_3PO_4$  in  $1055$  und  $1204\text{ cm}^{-1}$  bei  $D_3PO_4$ ), desgleichen im  $K_2DPO_4$  eine solche bei  $1368\text{ cm}^{-1}$ .

ist eine mittelstarke Säure in bezug auf das erste H-Ion) so verstehen, daß durch diese die beiden verbleibenden H-Atome durch „Wasserstoffbindung“ eine noch symmetrischere Gruppierung zulassen, als es mit 3-H-Atomen möglich war.

Wären die drei Wasserstoffe in der Orthophosphorsäure ionogen gebunden, dann müßten sie am Schwingungsspektrum unbeteiligt sein. Diese Frage kann grundsätzlich mit Hilfe der schweren Säure

Tabelle 8  
Frequenzwerte in  $\text{cm}^{-1}$

$\text{H}_3\text{PO}_4$	84%:	374, 502, 911, 1061
$\text{D}_3\text{PO}_4$	83%:	365, 486, 901, 1039, 1157
$\text{D}_3\text{PO}_4$	25%:	366, 492, 873, 1055, 1204
$\text{K}_2\text{HPO}_4$	60%:	400, 532, 867, 980, 1092, 1236
$\text{K}_2\text{DPO}_4$	30%:	— — — 983, — 1368

geklärt werden. Die bei der schweren Säure gefundenen Ramanfrequenzen (Tabelle 8) sind im Vergleich zu einer äquimolekularen gewöhnlichen Säure in Abb. 16 graphisch dargestellt.

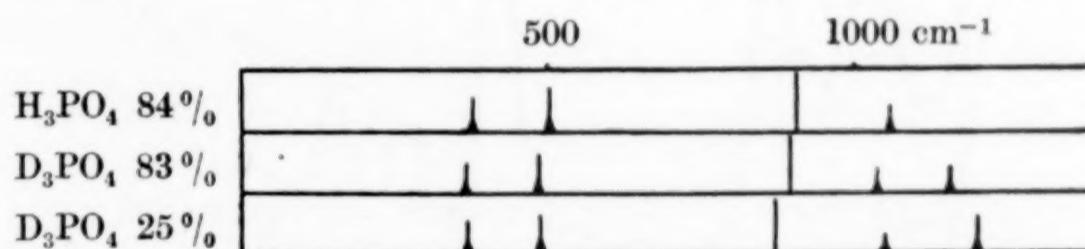


Abb. 16. Vergleich der Spektren der normalen und schweren Phosphorsäure und der Verdünnungseffekt bei der letzteren

In der Tabelle 8 sind auch die vermeßbaren Frequenzen einer nur orientierend untersuchten Lösung von  $\text{K}_2\text{DPO}_4$  wiedergegeben.

Der Habitus des Spektrums der schweren Säure ist derselbe wie bei der normalen Säure. Nur haben alle Frequenzen mit Ausnahme der Linie  $1157 \text{ cm}^{-1}$  bzw.  $1204 \text{ cm}^{-1}$  in der  $\text{D}_3\text{PO}_4$  und der Linie  $1368 \text{ cm}^{-1}$  im  $\text{K}_2\text{DPO}_4$  eine Erniedrigung erfahren. Die Unterschiede sind zwar gering, aber im Komparator deutlich vermeßbar. Außerdem wurden zur Kontrolle die Spektren der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{D}_3\text{PO}_4$  noch photometriert. Auch hier kommt, wie Abb. 17 zeigt, der Frequenzabfall deutlich zum Ausdruck.

Die Erniedrigung der Hauptfrequenz (= totalsymmetrische Schwingung) ist wesentlich kleiner ( $10 \text{ cm}^{-1}$ ), als sie bei einem Übergang einer Punktgruppe  $(\text{OH})_3 - \text{PO}$  zu einer Punktgruppe  $(\text{OD})_3 - \text{PO}$  eintreten sollte. Aus der Berechnung (vgl. S. 316) war eine Änderung um  $25 \text{ cm}^{-1}$  zu erwarten. Die hierbei zugrunde liegende Modell-

vorstellung entspricht aber nur in erster Näherung dem wirklich sich vollziehenden Schwingungsvorgang, so daß eine Abweichung des beobachteten vom berechneten Wert von vornherein zu vermuten war. Die Tatsache, daß überhaupt eine Frequenzänderung bei der Deuteriumsubstitution eintrat, spricht aber eindeutig für eine Beteiligung der H- bzw. D-Atome am Schwingungsspektrum, was zur Annahme einer im gewissen Grade homöopolaren O-H-Bindung zwingt.

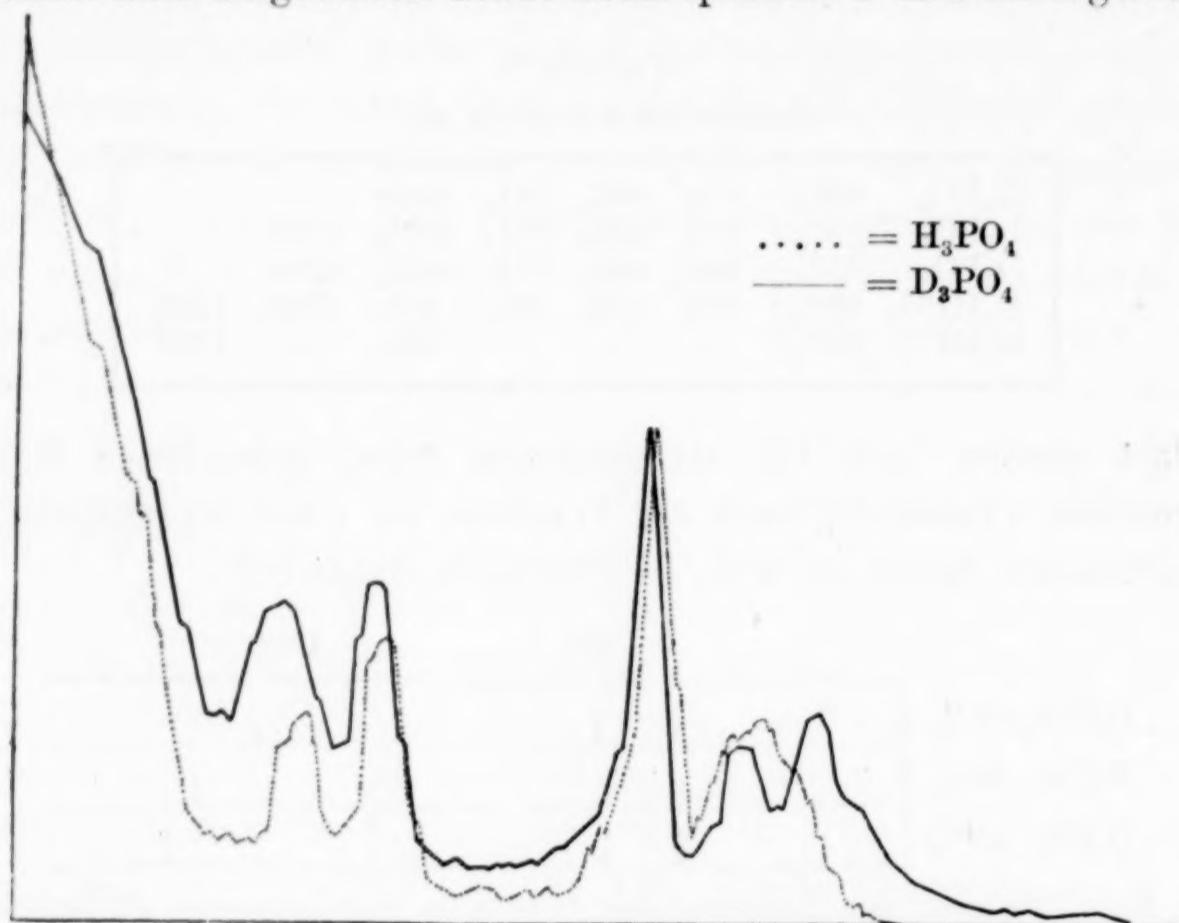


Abb. 17. Vergleich der Mikrophotogramme von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{D}_3\text{PO}_4$

Völlig unerwartet zeigte sich im Spektrum der 83%igen  $\text{D}_3\text{PO}_4$  eine Aufspaltung der Linie  $1061 \text{ cm}^{-1}$  der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in eine durch normalen „Isotopieeffekt“ erniedrigte ( $1039 \text{ cm}^{-1}$ ) und eine höher gelegene Frequenz ( $1157 \text{ cm}^{-1}$ ). Noch überraschender aber war es, daß diese letztere Frequenz beim Übergang zur 25%igen  $\text{D}_3\text{PO}_4$  (in  $\text{D}_2\text{O}$ ) zu einem noch höheren Wert ( $1204 \text{ cm}^{-1}$ ) verschoben wird, obgleich alle anderen Linien im Frequenzwert fallen (= Verdünnungseffekt). Ebenso liegt im  $\text{K}_2\text{DPO}_4$  die entsprechende Frequenz ( $1368 \text{ cm}^{-1}$ ) höher als im  $\text{K}_2\text{HPO}_4$  ( $1236 \text{ cm}^{-1}$ ). Auch ENGLER<sup>1)</sup> berichtet in einer Veröffentlichung über Deuteriumessigsäuren von einer Frequenz im  $\text{CH}_3\text{COOD}$ -Spektrum, die beim Übergang zur schweren Essigsäure  $\text{CD}_3\text{COOH}$  eine kleine Erhöhung erfährt, die ihm nicht erklärbar ist.

<sup>1)</sup> W. ENGLER, Z. physik. Chem. Abt. B 35 (1937), 441.

Wir haben schon weiter oben die Vermutung ausgesprochen, daß die aus dem Ramanspektrum zu entnehmende unerwartet hohe Symmetrie des Orthophosphorsäuremoleküls evtl. durch „Wasserstoffbindung“ hervorgerufen ist. Der Wasserstoff ist deshalb zu dieser ihm eigentümlichen Bindung befähigt, weil er, seiner Kleinheit und geringen Schwere wegen, besonders leicht in Analogie zum Elektron zwischen zwei O-Atomen oszillieren und dadurch eine enge Verknüpfung dieser Atome und damit der  $\text{PO}_4$ -Gruppen herbeiführen kann. Diese große Beweglichkeit besitzen nun die D-Atome scheinbar nicht mehr im gleichen Maße. Sie können deshalb nicht mehrere  $\text{D}_3\text{PO}_4$ -Moleküle zu Polymerisaten mit höherer Symmetrie verbinden, so daß die schwere Phosphorsäure die in ihrem Molekül tatsächlich vorliegende geringere Symmetrie durch das Aufspalten der oben erwähnten Bande kundtun kann. Vielleicht unterstützt auch noch der im Vergleich zu  $\text{O}_{16} : \text{OH}_{17}$  ( $\text{H}_3\text{PO}_4$ ) größer werdende Massenunterschied  $\text{O}_{16} : \text{OD}_{18}$  ( $\text{D}_3\text{PO}_4$ ), wodurch das Pseudotetraeder  $\begin{matrix} \text{O} \\ \text{HO} > \text{P} < \text{OH} \end{matrix}$  noch mehr zur Pyramide deformiert wird, die Aufhebung der Entartung der Valenzschwingung  $1070 \text{ cm}^{-1}$ .

### b) Salze

Die im folgenden zu besprechenden Untersuchungen an den Salzen der Orthophosphorsäure wurden vor allem deshalb ausgeführt, um den Einfluß des Kations auf die Ionen  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  und  $\text{PO}_4'''$  festzustellen. Die dabei beobachteten Spektren sind bereits in Abb. 8, Tabelle 5 (6—26) wiedergegeben.

Wie nicht anders zu erwarten, bleibt der Habitus der Spektren völlig gleich. Im Gegensatz dazu ändern sich die Frequenzwerte deutlich mit Änderung der Konzentration. Allerdings zeigt nur die Hauptfrequenz der primären Phosphate eine gesetzmäßige Änderung, und zwar sinken die Frequenzwerte mit zunehmender Verdünnung. Dazu muß bemerkt werden, daß die Hauptfrequenz die einzige Linie des Spektrums ist, die exakt vermeßbar ist (Meßfehler  $\pm 1 \text{ cm}^{-1}$ ). Die anderen Linien sind so schwach und diffus, daß der Ablesefehler bis  $\pm 5 \text{ cm}^{-1}$  steigen kann. Deshalb ist in der folgenden Abb. 18 nur die Hauptfrequenz der verschiedenen primären Phosphate einschließlich der freien Säure in Abhängigkeit von der Konzentration aufgetragen. Die Kurven der einzelnen Kationen ordnen sich streng in der Reihenfolge ihrer Stellung im periodischen System ein, wobei sich das Kation  $\text{H}^+$  (also die freie Säure) auffällig von den übrigen

abhebt. Bei H und Li findet man eine angenäherte und bei Na, K, Rb und Cs eine strenge Proportionalität zwischen  $\Delta \nu$ -Wert und Konzentration. Bevor die möglichen Ursachen des Frequenzabfalles diskutiert werden, soll erst die ursprüngliche Frage der Abhängigkeit der Spektren vom Kation, und zwar an Hand der Hauptfrequenz, geklärt werden. Die Konzentrationsempfindlichkeit dieser Frequenz bedingt es, daß nur äquimolekulare Lösungen miteinander verglichen werden können.

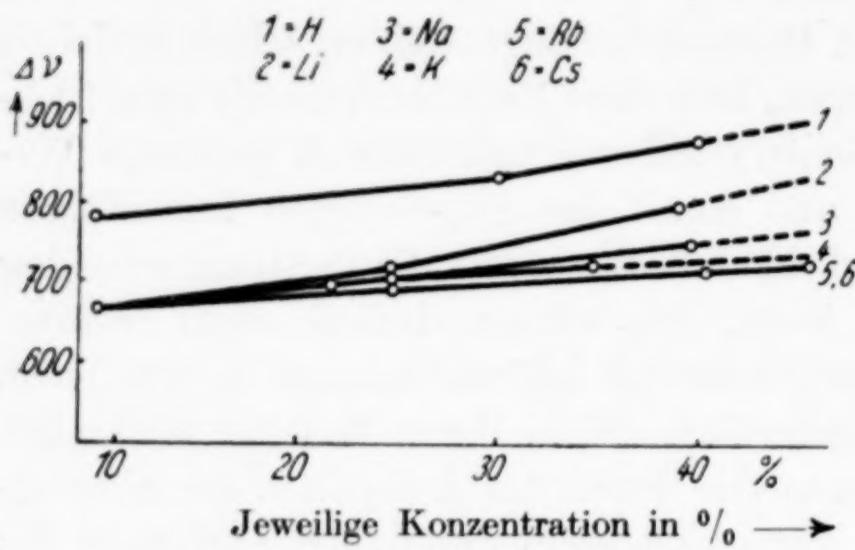


Abb. 18. Die Unabhängigkeit  
der totalsymmetrischen Frequenz vom Kation

Greift man ein beliebiges Molverhältnis Salz :  $\text{H}_2\text{O}$  heraus, so ergeben sich für die Zusammensetzung  $\text{MeH}_2\text{PO}_4 \cdot 27\text{H}_2\text{O}$  zunächst folgende prozentuale Konzentrationen:

$\text{H} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	16,8%	$\Delta\nu = 890,0 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Li} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	17,6%	$\Delta\nu = 879,5 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Na} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	19,8%	$\Delta\nu = 879,5 \text{ cm}^{-1}$
$\text{K} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	21,9%	$\Delta\nu = 880,0 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Rb} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	27,3%	$\Delta\nu = 880,0 \text{ cm}^{-1}$
$\text{Cs} \cdot \text{H}_2\text{PO}_4$	32,1%	$\Delta\nu = 881,0 \text{ cm}^{-1}$

Der hinter jedem Salz angeführte  $\Delta\nu$ -Wert ist für die angegebene Prozentzahl aus den Kurven der Abb. 18 entnommen. Mit Ausnahme der freien Säure, die einen um  $10 \text{ cm}^{-1}$  höher gelegenen Wert besitzt, kommt allen primären Phosphaten fast genau der Wert  $880,0 \text{ cm}^{-1}$  zu, womit die Unabhängigkeit des  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Spektrums vom Kation hinlänglich bewiesen ist.

Wenn man berücksichtigt, daß eigentlich in der  $n/10\text{-H}_3\text{PO}_4$  nach der Berechnung aus der Dissoziationskonstanten  $26\%$   $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen vorhanden sind und daß in einer  $n/1$ -Lösung (etwa  $10\%$ ig) dieser Dissoziationsgrad erheblich geringer sein müßte, dann sollte man erwarten, daß eine  $10\%$ ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  additiv die Spektren von undissoziierter  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und dem  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ion zeigen müßte. In Wirklichkeit findet man nur das primäre Ion. Nun darf man nicht übersehen, daß die Dissoziationskonstante auf Grund von Leitfähigkeits- und anderen Messungen gefunden wurden, die nur auf die freien (aktiven) Ionen ansprechen. Nach dem Ramaneffekt müßte man demnach auf

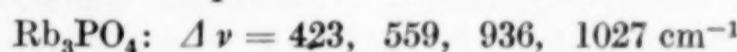
eine weit höhere (fast vollständige) Dissoziation schließen, die durch die elektrostatischen Kräfte der gegenseitigen Beeinflussung unter den Ionen in der Leitfähigkeit nicht zum Ausdruck kommt. Die Tatsache, daß beim Verdünnen der 100%igen Säure in keinem Gebiet die Spektren der beiden Formen nebeneinander beobachtet werden, im Verein mit der Tatsache, daß die Pulsationsschwingung beim Verdünnen einen kontinuierlichen Abfall zeigt ( $910-890 \text{ cm}^{-1}$ , reines  $\text{H}_2\text{PO}_4'$  =  $880 \text{ cm}^{-1}$ ) weist aus, daß stets nur eine Ionenart vorhanden ist, die eine kontinuierliche Veränderung durch gegenseitige elektrostatische Beeinflussung erleidet. Bei den primären Phosphaten liegen gewissermaßen ungestörte  $\text{H}_2\text{PO}_4'$ -Ionen vor, während bei der Säure durch die besondere Eigenschaft des H-Atoms stets die Gesamtheit der  $\text{H}_2\text{PO}_4$ -Ionen erfassende Störungen vorliegen und auch bei einer Verdünnung bis zu 10% noch so starke Wechselwirkungen über Vermittlung von H-Atomen vor sich gehen, daß die freie Säure bei gleicher molarer Konzentration stets höhere Werte für die Pulsationsschwingung zeigt als in den Salzen. Das kleinvolumige Li-Ion zeigt in hohen Konzentrationen ähnliche Wechselwirkungen wie das H-Atom.

Auch bei den tertiären Phosphaten ließ sich eine Unabhängigkeit vom Kation nachweisen. Zunächst wurde das Paar K und Rb im Molverhältnis  $\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot 0,42 \text{ MeOH} \cdot 11,5 \text{ H}_2\text{O}$  untersucht. Der Alkaliüberschuß diente nur zur Zurückdrängung der  $\text{HPO}_4^{2-}$ -Ionen, die durch die Hydrolyse

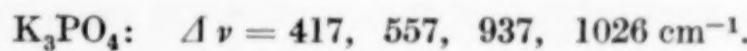


aufreten können<sup>1)</sup>.

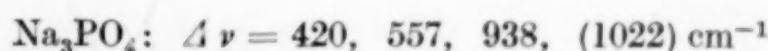
Die gefundenen Frequenzwerte sind für



und für



Weiterhin wurden die Spektren des Paars Na und K im Molverhältnis  $\text{Me}_3\text{PO}_4 \cdot 0,42 \text{ MeOH} \cdot 23 \text{ H}_2\text{O}$  aufgenommen. Dabei wurden gefunden für



und für



Die Abhängigkeit des tertiären Phosphatspektrums vom Alkaliüberschuß zeigen die an  $\text{K}_3\text{PO}_4$  gemessenen Werte:

<sup>1)</sup> Vgl. dazu: H. MENZEL u. E. v. SAHR, Z. Elektrochem. angew. physik, Chem. 43 (1937), 104.

$K_3PO_4$  47,8% + 5,33% KOH:  $\Delta \nu = 417, 557, 937, 1026 \text{ cm}^{-1}$   
 $K_3PO_4$  53,0% ohne KOH:  $\Delta \nu = 415, 548, 932, 1026 \text{ cm}^{-1}$   
 $K_3PO_4$  10,0% „ „ :  $\Delta \nu = 417, 553, 932, 1025 \text{ cm}^{-1}$ .

Die hohe Beladung des  $PO_4^{3-}$ -Ions mit  $H_2O$ -Molekülen (18  $H_2O$  nach BRINTZINGER, vgl. unten) schwächt die P—O-Bindekraft, was zu einer Frequenzerniedrigung führt. Nun umgibt sich das überschüssig vorhandene Alkaliion selbst mit bedeutenden  $H_2O$ -Hüllen, die es dem  $PO_4^{3-}$ -Ion entziehen kann. Die P—O-Bindekraft kann deshalb den ursprünglichen Wert annehmen, was eine Frequenz erhöhung zur Folge hat.

Das Fallen des Frequenzwertes der Pulsationsschwingung einer  $RO_4$ -Gruppe ( $SO_4$ ,  $PO_4$ ,  $ClO_4$ ) mit fallender Konzentration ist allgemein beobachtet worden. Die Beeinflussung eines Moleküls durch das Lösungsmittel — denn um eine solche handelt es sich hier — kann sich unter anderem auswirken

1. in einer Umlagerung einer Molekülform in eine andere = Umlagerungseffekt (z. B. Pseudo- und Aziform),
2. in einem zunehmenden Zerfall eines Moleküls in Ionen = Ionisationseffekt und
3. in wässrigen Lösungen durch Hydratation = Hydratationseffekt.

Der Umlagerungseffekt tritt besonders auffällig bei der Perchlorsäure in Erscheinung. Hier sinkt die Frequenz stark beim Übergang von hochkonzentrierten Lösungen (Pseudoform) zu verdünnten Lösungen (Aziform). Man könnte auch bei der Phosphorsäure den Frequenzabfall zum Teil auf einen Umlagerungseffekt zurückführen. Denn man kann annehmen, daß dieselbe durch die weiter unten zu diskutierende „Wasserstoffbindung“ auch im wasserfreien Zustand eine Zwischenstellung zwischen Azi- und Pseudoform einnimmt, die beim Verdünnen zugunsten der reinen Aziform entschieden wird. Da aber bei der Phosphorsäure auch im ionisierten Zustand ein nicht unbedeutender Frequenzabfall mit der Verdünnung erfolgt, muß man hier vor allem eine starke Wechselwirkung zwischen Ion und  $H_2O$ -Molekülen vermuten.

Nach KOHLRAUSCH<sup>1)</sup> wirken sich die zwischenmolekularen Kräfte besonders bei polaren Molekülen bei enger Packung recht merklich auf die Frequenzwerte aus<sup>2)</sup>. Hier haben WEST und ARTHUR<sup>3)</sup> durch

<sup>1)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. Abt. B **37** (1937), 430.

<sup>2)</sup> Vgl. auch W. BUCHHEIM [Physik. Z. **36** (1935), 694], der theoretische Ansätze zum Verständnis der zwischenmolekularen Felder entwickelte.

<sup>3)</sup> W. WEST u. P. ARTHUR, J. chem. Physics **2** (1934), 215; **5** (1937), 10.

ihre Untersuchungen an Halogenwasserstoffen in verschiedenen Lösungsmitteln, im gasförmigen und flüssigen Zustand gezeigt, daß die Vermehrung solcher Kräfte zu einer Frequenzerniedrigung führt.

Nun besteht bei der hohen Viskosität der Orthophosphorsäure kein Zweifel darüber, daß auch im wasserfreien Zustand starke zwischenmolekulare Kräfte vorhanden sind, die bei zunehmender Verdünnung der Säure eine stärkere Wasserbeladung ermöglichen, was andererseits zu einer Erniedrigung der Frequenz führen muß. Allerdings liegen hier die Verhältnisse besonders kompliziert, da man nicht übersehen kann, wie sich einerseits die gegenseitige Verknüpfung der Moleküle durch „Wasserstoffbindung“, andererseits die Hydratation auf die P—O-Bindekraft bzw. bezüglich der Vermehrung der Masse auswirken wird.

Versucht man zuerst gesondert den Einfluß der Veränderung der „Wasserstoffbindung“ zu klären, so wird man beim Übergang Säure → primäres Phosphat annehmen müssen, daß nur eine geringe Auswirkung auf die P—O-Bindung statthaben wird, weil für das primäre Phosphat im kristallisierten Zustand „Wasserstoffbindung“ nachgewiesen ist. Es wäre also keine Frequenzänderung zu erwarten. Tatsächlich ist die Änderung gering und wie weiter unten zu erklären.

Anders liegen die Verhältnisse beim sekundären Phosphat. Hier steht nur noch ein H-Atom für die Verknüpfung der Moleküle durch „Wasserstoffbindung“ zur Verfügung. Es wird sich daher die P—O-Bindekraft verfestigen, so daß eine Frequenzerhöhung eintreten muß, was auch der Fall ist.

Beim tertiären Ion, das dem idealen  $\text{PO}_4^{3-}$ -Ion am nächsten kommt, müßte ein noch weiterer Frequenzanstieg erwartet werden, weil hier jede molekülverknüpfende „Wasserstoffbindung“ fehlt. Das ist nun aber tatsächlich nicht der Fall.

Allerdings könnten die Verhältnisse nur dann so liegen, wenn sich die einzelnen Ionen nur durch die verknüpfende „Wasserstoffbindung“ unterschieden. Wie wir aber bereits oben ausführten, wird dieser Effekt von dem der Hydratation überlagert.

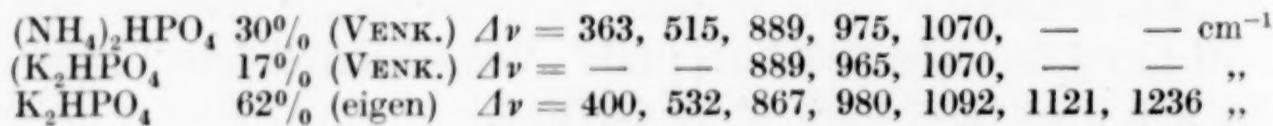
Vergleicht man gleiche Molkonzentrationen von  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und primärem Phosphat in wäßriger Lösung, so findet man zwischen beiden kaum einen Frequenzunterschied ( $890$  bzw.  $880 \text{ cm}^{-1}$ ). Das ist um so verständlicher, als es sich in beiden Fällen um das  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$

Ion handeln wird, das die gleiche  $\text{H}_2\text{O}$ -Beladung haben wird und in Säure und Salzen die gleiche Frequenz zeigen muß<sup>1)</sup>.

Nun hat BRINTZINGER<sup>2)</sup> mitgeteilt, daß das primäre Ion in verdünnter Lösung 4  $\text{H}_2\text{O}$ -Moleküle und das sekundäre Ion 8 Moleküle  $\text{H}_2\text{O}$  bindet. Diese vermehrte Hydratation würde für sich betrachtet eine Frequenzerniedrigung bedeuten, die beim tertiären Ion mit 16 Molekülen  $\text{H}_2\text{O}$  sich in einer noch größeren Frequenzerniedrigung ausprägen müßte. Aus dieser Gegenüberstellung der beiden Effekte geht deutlich hervor, daß sie bezüglich der Frequenzbeeinflussung entgegengesetzt gerichtet sind. Man muß deshalb aus dem tatsächlich gefundenen Gang der Frequenzwerte ( $\text{H}_2\text{PO}_4'$ : 890,  $\text{HPO}_4''$ : 980,  $\text{PO}_4'''$ : 935  $\text{cm}^{-1}$ ) den Schluß ziehen, daß die Frequenzerniedrigung im  $\text{H}_2\text{PO}_4$ -Ion gegenüber dem sekundären Ion auf den Einfluß der „Wasserstoffbindung“ zurückzuführen ist, weil das sekundäre Ion trotz doppelt so hoher Wasserbeladung eine Frequenzerhöhung auf 980  $\text{cm}^{-1}$  erfährt. Allerdings scheint die Zunahme von 8 auf 16  $\text{H}_2\text{O}$ -Molekülen beim tertiären Ion die Aufhebung der Schwächung der P—O-Bindung durch Wegfall der „Wasserstoffbindung“ überzukompensieren, so daß hier ein Frequenzabfall in bezug auf das sekundäre Ion eintritt.

Kurz eingegangen sei noch auf Untersuchungen von VENKATESWARAN<sup>3)</sup>, dessen Ergebnisse, mit Ausnahme bei den primären Phosphaten, von unseren Befunden abweichen.

Seine Spektren der sekundären Salze scheinen unvollständig zu sein. Wir schließen das unter anderem daraus, daß er erst bei einer 30%igen Säure die  $\text{H}_2\text{O}$ -Bande erkennt (water-band appears), während sie bei unseren Spektren schon bei der 83%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  auftritt. Das spricht für nicht ausreichende Belichtungszeiten bei VENKATESWARAN.



Unsere Werte liegen außerdem etwas höher als die von VENKATESWARAN. Da wir eine wesentlich konzentriertere Lösung aufgenommen haben, wird sich wahrscheinlich der bei allen Phosphorsäureionen beobachtete Verdünnungseffekt (= Erniedrigung der Fre-

<sup>1)</sup> Die 100%ige  $\text{H}_3\text{PO}_4$  kann hier deswegen nicht direkt zum Vergleich herangezogen werden, weil sie in dieser Form keine Hydratation besitzt und beim Verdünnen der Hydratationseffekt mit der Bildung des primären Ions parallel läuft.

<sup>2)</sup> H. BRINTZINGER u. C. RATANARAT, Z. anorg. u. allg. Chem. **228** (1936), 61.

<sup>3)</sup> C. S. VENKATESWARAN, Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **31** (1936), 25.

quenz) auch hier bemerkbar machen. Darüber können aber erst eingehende Untersuchungen der sekundären Salze, die geplant sind, Aufschluß geben. Wir können deshalb hier nur mit allem Vorbehalt die von uns gefundenen  $\text{HPO}_4^{''}$ -Frequenzen denen von VENKATESWARAN gegenüber stellen. Auch bei den tertiären Salzen sind merkliche Abweichungen vorhanden.

$\text{Na}_3\text{PO}_4$	17 % (VENKATESWARAN)	$\Delta\nu = \dots, \dots$	971, 1085
$\text{Na}_3\text{PO}_4$	23 % (eigen)	$\Delta\nu = 420, 557,$	938, 1025
$\text{K}_3\text{PO}_4$	20 % (VENKATESWARAN)	$\Delta\nu = \dots, \dots$	944, 984, —
$\text{K}_3\text{PO}_4$	33 % (eigen)	$\Delta\nu = 420, 562,$	937, 1022
$(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$	31 % (VENKATESWARAN)	$\Delta\nu = 363, 515,$	985, 1080

Das Spektrum des  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  haben wir mit einer Heizküvette bei etwa 100° aufgenommen, wodurch die hohe Konzentration der Lösung (23% bezogen auf wasserfreies Salz) verständlich wird. Die von VENKATESWARAN angegebene Konzentration (17%) scheint sich, da er in seiner Arbeit nichts von einer Aufnahme bei höherer Temperatur erwähnt, auf die gelöste Menge  $\text{Na}_3\text{PO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$  zu beziehen, denn bei Zimmertemperatur beträgt die Löslichkeit des wasserfreien Salzes nur 9,5%.

Die großen Unterschiede der fettgedruckten Frequenzwerte lassen sich darauf zurückführen, daß VENKATESWARAN in Wirklichkeit die Spektren des sekundären Ions erhalten hat. Denn in den relativ verdünnten Lösungen der tertiären Phosphate wird weitgehende Hydrolyse im Sinne



ein treten, vorausgesetzt, daß sie nicht durch freies Alkali zurückgedrängt wird. So erklärt sich auch das Auftreten der Linien des sekundären Ions 985 und  $1085\text{ cm}^{-1}$  in den Spektren VENKATESWARANS. Nur beim  $\text{K}_3\text{PO}_4$  findet er die charakteristische  $\text{PO}_4^{'''}$ -Frequenz  $944\text{ cm}^{-1}$  ( $935\text{ cm}^{-1}$ ) neben der des sekundären Ions.

Weiterhin teilt VENKATESWARAN mit, daß von einer 15%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  ab auch die Linien des  $\text{HPO}_4^{''}$ -Ions auftreten. Nach ihm spaltet die Bande ( $950\text{--}1200\text{ cm}^{-1}$ ) der höher konzentrierten  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in drei Linien auf ( $959, 1082, 1194\text{ cm}^{-1}$ ), die er auch in den sekundären Salzen findet. Berechnet man nun aus den Dissoziationskonstanten der Phosphorsäure [LANDOLT-BÖRNSTEIN: 1. Stufe  $k = 1,1 \cdot 10^{-2}$ , 2. Stufe  $k = 1,18 \cdot 10^{-7}$ <sup>1)</sup>] nach der Gleichung

$$\frac{\alpha^2}{1 - \alpha} \cdot c = k$$

<sup>1)</sup> H. T. S. BRITTON u. R. A. ROBINSON, Trans. Faraday Soc. 28 (1932), 531.

( $c$  = Konzentration in Mol/Liter) den Dissoziationsgrad einer m/10- $\text{H}_3\text{PO}_4$ , so findet man für die primäre Dissoziation  $\alpha = 0,28$  und für die sekundäre Dissoziation  $\alpha = 0,003$ . Eine so geringe Dissoziation des primären Ions würde im Ramaneffekt nicht mehr registriert werden, denn von den gebildeten 28% primären Ionen einer m/10-Lösung wären demnach nur 0,3% sekundäre Ionen gebildet. Wenn wir aber, wie oben geschildert, eine weit höhere Dissoziation der Säure in primäre Ionen feststellen, dann müßten natürlich auch anteilig mehr sekundäre Ionen vorhanden sein. Tatsächlich finden auch wir auf einer 204 Stunden ohne Filter belichteten 10%igen  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Übereinstimmung mit VENKATESWARAN drei Linien mit allerdings etwas niederen Frequenzen:

VENKATESWARAN:	886	eigen:	$889 \text{ cm}^{-1}$
	959		$947 \text{ cm}^{-1}$
	1082		$1065 \text{ cm}^{-1}$
	1194		$1168 \text{ cm}^{-1}$

Es würde das dafür sprechen, daß unsere obigen Anschauungen über die Stärke der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  den Tatsachen entsprechen und das primäre Ion bei großer Verdünnung der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  schon zu einem merklichen Teil in die sekundären Ionen übergeht.

#### IV. Diskussion über die Hydroxylbande und die „Wasserstoffbindung“ („hydrogen bond“)

Wie oben mehrfach ausgeführt, beansprucht die Phosphorsäure deswegen ein besonderes Interesse, weil in ihrem Spektrum die der Hydroxylgruppe zukommende Bande bei  $3500 \text{ cm}^{-1}$  fehlt und auch bei extrem langen Belichtungszeiten und geringen Untergrundschwärzungen nicht auftritt.

Die einfachste Schlußfolgerung aus diesem spektralen Verhalten wäre, eine rein heteropolare Bindung der Wasserstoffkerne an die Sauerstoffatome der  $\text{PO}_4$ -Gruppe anzunehmen, da, wie wir gleich zeigen werden, die Intensität der Ramanstreuung für die heteropolare Bindung Null werden muß. Die Vorstellung von freien Protonen in einer wasserfreien Schmelze einer sauerstoffreichen Substanz ist jedoch sehr unwahrscheinlich und steht im Widerspruch mit den Ergebnissen an anderen, auch an den stärksten anorganischen Säuren<sup>1)</sup>, bei denen die Protonenbindung mehr oder minder homöopolar ist und die Hydroxylbande zur Beobachtung gelangt, allerdings mit sehr verschiedener Intensität.

<sup>1)</sup> Z. B. der  $\text{HClO}_4$ ; A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 329.

Nun haben wir schon wiederholt darauf hingewiesen<sup>1)</sup>, daß die Bezeichnung Azi- und Pseudosäure lediglich zur Typisierung zweier Endglieder von Säureformen dient, zwischen denen alle Übergänge und Zwischenglieder auftreten können. Man muß deshalb in diesem Zusammenhang berücksichtigen, daß die Intensität der Ramanlinien eine Funktion der Größe der Änderung der Polarisierbarkeit des Moleküls mit dem Kernabstand ist.

$$\alpha_1 = \frac{d \alpha}{d x}$$

( $\alpha$  = Polarisierbarkeit,  $x$  = Abstand).

Die Intensität hängt also ab vom Faktor  $\alpha_1$ . Eine Veränderung der Kernabstände eines Moleküls kann aber nur bei homöopolarer Bindung auftreten, wo die durch gemeinsame Elektronen gekoppelten Kerne beim Auftreffen der elektromagnetischen Lichtwelle den dadurch hervorgerufenen Elektronenbewegungen folgen und ebenfalls schwingen, wodurch  $\alpha$  während der Einstrahlung eine Veränderung erfährt. Bei einer Ionenbindung ist aber jeder Kern mit seinem Elektronengebäude selbständig und das durch das Auftreffen der Lichtwelle erzeugte Dipolmoment schwingt in gleicher Phase mit dem einfallenden Licht, so daß  $\frac{d \alpha}{d x} = 0$ , das heißt  $\alpha_1$  und damit die

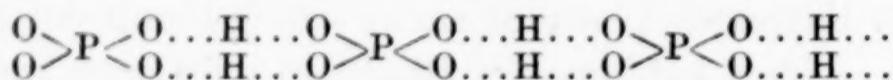
Intensität einer solchen (fiktiven) Linie Null werden muß. Zwischen diesen beiden Extremen (Pseudoform = streng homöopolare Bindung und Aziform = ideal heteropolare Bindung) existieren kontinuierlich alle Zwischenformen. Für das Ramanspektrum bedeutet ein Fortschreiten in einer solchen Reihe von der idealen Pseudoform zum anderen Extrem eine kontinuierliche Abnahme der Intensität der Hydroxylbande, bis bei einem der Glieder in dieser Reihe der Effekt nicht mehr anspricht. Bei welchem Zwischenglied der Reihe Pseudoform → Aziform das bei durchführbaren Belichtungszeiten der Fall ist, ist natürlich nicht ohne weiteres zu entscheiden. Es sollen diese Ausführungen auch nur zeigen, daß der Ramaneffekt von einer gewissen Polarität der Bindung an aus Intensitätsgründen nicht mehr positiv ist, also unter Umständen auch in solchen Fällen, wo die Bindung noch keineswegs ideal heteropolar ist. Die bei der  $D_3PO_4$  gegenüber  $H_3PO_4$  im allgemeinen festgestellte Frequenzerniedrigung zeigt ja, daß eine wenn auch geringe Beteiligung der H- bzw. D-Atome an den Schwingungen der  $PO_4$ -Gruppe statt hat, also keine ideale

<sup>1)</sup> A. SIMON, Z. angew. Chem. 51 (1938), 783, 808; Z. anorg. allg. Chem. 239 (1938), 329.

Ionenbindung vorliegen kann. Es wird für die Erklärung des merkwürdigen spektralen Verhaltens dieser Säure also darauf ankommen, nachzuweisen, ob und welche besonderen Faktoren hier vorhanden sind, die die an und für sich homöopolare Bindung O—H in der wasserfreien Orthophosphorsäure so beeinflussen, daß sie heteropolarer wird bzw. daß die Protonen die Pulsationsschwingung im  $\text{PO}_4$  nur noch minimal beeinflussen.

Nun ist bei einigen organischen Säuren, z. B. Ameisen- sowie Essigsäure ebenfalls keine Hydroxylbande beobachtet worden<sup>1)</sup>. Man kann hier zur Erklärung die „Wasserstoffbindung“<sup>2)</sup> heranziehen, bei der man annimmt, daß der Wasserstoff zwischen zwei benachbarten Sauerstoffatomen des gleichen oder auch verschiedener Moleküle oszilliert, so daß man nicht von einer definierten OH-Gruppe sprechen kann. Das Hauptargument für das Auftreten der „Wasserstoffbindung“ ist der in Kristallen beobachtete extrem kleine Abstand von zwei Sauerstoffatomen, der meist kleiner als die Summe der Radien zweier Sauerstoffatome oder gar zweier Sauerstoffionen ist, und der nur auf den zwischen den beiden Sauerstoffatomen befindlichen Wasserstoff zurückgeführt werden kann.

Eine solche „Wasserstoffbindung“ liegt z. B. vor im  $\text{KH}_2\text{PO}_4$ <sup>3)</sup> [hier ist der O—O-Abstand = 2,55 Å<sup>4)</sup>]. Diese Bindung kann man schematisch in der Ebene wie folgt darstellen:



Die Wasserstoffbindung unterscheidet sich prinzipiell von der Hydroxylbindung, die stets homöopolar ist, und bei der zwei Sauerstoffatome auch zwei H-Atome haben. Aber auch die Hydroxylbindung ist durch einen besonders kleinen Abstand der beiden Sauerstoff-

<sup>1)</sup> Allerdings ist es hier noch nicht untersucht, ob bei extrem langen Belichtungszeiten die Hydroxylbande nicht doch zur Beobachtung gelangt.

<sup>2)</sup> J. D. BERNAL u. H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. [London] **151** (1935), 384; J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. chem. Physics **1** (1933), 515; W. H. ZACHARIASEN, Z. Kryst. **88** (1934), 150; J. chem. Physics **1** (1933), 634; L. M. KIRKPATRICK u. L. PAULING, Z. Kryst. **63** (1926), 502; L. PAULING u. L. O. BROCKWAY, Proc. nat. Acad. Sci. USA **20** (1934), 336; P. C. CROSS, J. BURNHAM u. P. A. LEIGHTON, J. Amer. chem. Soc. **59** (1937), 1134; K. W. F. KOHLRAUSCH, F. KÖPPL u. A. PONGRATZ, Z. physik. Chem. Abt. B **21** (1933), 242; **22** (1933), 359; Ber. dtsch. chem. Ges. **67** (1934), 976, 1465; Mh. Chem. **70** (1937), 226; L. KAHOVEC u. K. W. F. KOHLRAUSCH, Z. physik. Chem. Abt. B **38** (1937), 96, 119; W. M. LATIMER u. W. H. RODEBUSCH, J. Amer. chem. Soc. **42** (1920), 1419.

<sup>3)</sup> J. WEST, Z. Kryst. Abt. A **74** (1930), 306.

<sup>4)</sup> Der Radius des Sauerstoffions ( $\text{O}^{''}$ ) ist = 1,35 Å.

atome zweier benachbarter Hydroxylgruppen ausgezeichnet, der aber doch wesentlich größer als bei einer Wasserstoffbindung ist. (Wasserstoffbindung: Abstand O—O nie größer als 2,55 Å; Hydroxylbindung: niedriger gefundener Wert des O—O-Abstandes = 2,71 Å.) Dieser O—O-Abstand ist bei der Hydroxylbindung aber abhängig von dem Rest, der an der Hydroxylgruppe sitzt, bei Hydroxyden z. B. vom Kation und dessen polarisierender Wirkung und von der Struktur. Und zwar ist der Abstand dann sehr klein, wenn die Hydroxylgruppen senkrecht aufeinander stehen und die beiden Wasserstoffkerne direkt benachbart sind. Die Anziehung kann also nicht durch Dipolkräfte bedingt sein. Aus der Tatsache, daß die Hydroxylgruppen senkrecht aufeinanderstehen, also eine Kraft besitzen, die sie in diese Richtung anstatt in dichteste Kugelpackung zwingen, folgt, daß die Bindung gerichtet und damit mehr homöopolarer Natur sein muß.

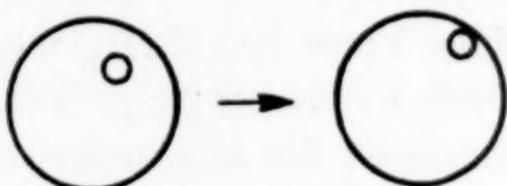


Abb. 19. Kontrapolarisation

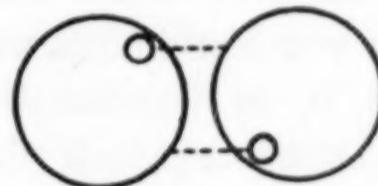


Abb. 20. Hydroxylbindung

Bekanntlich sitzt der Wasserstoff bei einer Hydroxylgruppe in der Elektronenwolke des Sauerstoffs, so daß seine Wirkung nach außen nur etwa  $+ \frac{1}{2} e$  ist. Wirkt ein Kation (großes Kation) wenig polarisierend, so wird es den Wasserstoff in der Hülle des Sauerstoffs nur wenig nach außen drücken. Kleine, hochgeladene Kationen und besonders die Übergangselemente oder solche, die keine Edelgasschale (sondern möglichst ungesättigte Schalen) besitzen, wirken aber auf den Wasserstoff stark kontrapolarisierend<sup>1)</sup>. Dasselbe könnte man sich auch bei dem extrem kleinen  $P^{5+}$  vorstellen, denn sein Ionenradius ist nur 0,34 Å<sup>2)</sup>. Vorausgesetzt, daß im  $H_3PO_4$ -Molekül ähnliche Hydroxylgruppen vorhanden sind wie in den Hydroxyden  $MeOOH$ <sup>3)</sup> und diese senkrecht aufeinander stehen, müßte also der Wasserstoffkern vom  $P^{5+}$  stark nach außen gedrängt werden, wie die Abb. 19 und 20 das ausdrückt. Die nach außen gedrückten Wasserstoffkerne werden jetzt wechselseitig stark auf die benachbarten Sauerstoffe einwirken. BERNAL und MEGAW sowie PAULING konnten

<sup>1)</sup> F. L. E. SHIBATA, J. Sci. Hiroshima Univ., Ser. A 7 (1937), 87, 91.

<sup>2)</sup> A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chem. Bindung als elektrostatische Erscheinung (deutsch von L. u. W. KLEMM). Verlag S. Hirzel, Leipzig 1931.

<sup>3)</sup> J. D. BERNAL u. H. D. MEGAW, Proc. Roy. Soc. [London] 151 (1935), 404.

nun feststellen, daß die ursprünglich zylindrische Symmetrie der Wellenfunktion der beiden Bindungselektronen des Sauerstoffsions O<sup>''</sup> durch ein solch intensives positives Feld in eine tetraedrische Wellenfunktion übergehen kann, das heißt aber, daß die Bindungskräfte jetzt eindeutig gerichtete, homöopolare Bindungen sind und je  $\frac{1}{2} e$  betragen<sup>1)</sup>. Diese tetraedrische gerichtete Verteilung der Sauerstoffbindungskräfte ist das Wesen der Hydroxylbindung<sup>2)</sup>. Sie kann wegen des Nichtauftretens der Hydroxylfrequenz im Verein mit der tetraedrischen Gruppierung der Atome im PO<sub>4</sub>-Radikal bei der Orthophosphorsäure weitgehend ausgeschlossen werden. Außerdem ist es auch bei dem so extrem kleinen und hochgeladenen P<sup>5+</sup> wahrscheinlicher, daß dessen Kontrapolarisation groß genug ist, um den Wasserstoff ganz aus der Sauerstoffhülle herauszudrängen. In solchen Fällen kann der Wasserstoff nach BERNAL und FOWLER in ein benachbartes Sauerstoffatom eindringen. Das ist jedoch nur in Fällen von Verbindungen der allgemeinen Form XOn(OH)m möglich, also z. B. in Oxysäuren und deren Salzen, wie H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub> usw., jedoch nicht bei Verbindungen der allgemeinen Form X(OH)<sub>m</sub>, wo ein solcher Übergang ja auch zur Wasserbildung führen müßte, wie er sich wahrscheinlich in den Verolungsreaktionen der Hydroxyde vollzieht. Im anderen Fall, wo ein zweiter, nicht an H gebundener Sauerstoff zur Verfügung steht, ist die Lage des Wasserstoffs nach BERNAL und FOWLER auf der einen oder anderen Seite der Bindung unbestimmt, so daß es wahrscheinlich zu einer Oszillation des Wasserstoffkernes zwischen zwei Sauerstoffatomen und somit zur „Wasserstoffbindung“ kommt. Diese Überlegungen zeigen, daß auch zwischen den beiden Bindungsarten (Hydroxyl- und Wasserstoffbindung) Übergänge bestehen. Mit dieser Vorstellung der wachsenden Polarisation des Zentralions in Hydroxyl enthaltenden Gruppen sind sämtliche Übergänge von der normalen über die Hydroxyl- zur Wasserstoffbindung zu erklären, das heißt, daß alle Säuretypen von extremer Pseudo- bis zur extremen Aziform in kontinuierlicher Reihe auftreten können. Ist die kontrapolarisierende Wirkung des Zentralions klein, so sitzt der Wasserstoff gut abgeschirmt tief in der Sauerstoffelektronenwolke (normaler O—O-Abstand nicht kleiner als 3,0 Å).

<sup>1)</sup> Jede dieser Ladungen ist potentiell eine Bindung.

<sup>2)</sup> Bezuglich der ausführlicheren Diskussion und Begründung muß auf die Dissertation von G. SCHULZE, Dresden 1939, verwiesen werden. Vgl. auch J. D. BERNAL u. R. W. FOWLER, J. chem. Physics 1 (1933), 515 sowie F. MACHATSCHKI, Naturwiss. 26 (1938), 75.

Mit steigender Polarisationskraft des Zentralions rückt der Wasserstoff immer mehr an die Peripherie der Sauerstoffhülle, die Wirksamkeit des H auf die Nachbar-O-Atome oder Hydroxylgruppen wächst (Übergänge zur Hydroxylbindung) bis sie irgendwann so groß ist, daß die zylindrische Symmetrie der Wellenfunktion des Sauerstoffs in eine tetraedrische übergeht (Hydroxylbindung: O—O-Abstand 2,7 bis 2,8 Å) und schließlich der Wasserstoff überhaupt aus dem Sauerstoffelektronenverband austritt und, falls der Nachbar keine Hydroxylgruppe, sondern ein Sauerstoffatom ist, zwischen diesen beiden oszilliert (Wasserstoffbindung: O—O-Abstand nicht größer als 2,55 Å). Die Wasserstoffbindung ist also ein Mittelding zwischen homöopolarer und ionogener Bindung mit allen Übergängen.

Leider ist die Kristallstruktur der Orthophosphorsäure nicht näher bekannt und nach den Untersuchungen von ZINTL<sup>1)</sup> und MACHATSCHKI<sup>2)</sup> wohl monoklin, so daß man über den O—O-Abstand nichts aussagen und das Vorliegen einer Wasserstoffbindung aus dem Röntgenbefund leider nicht bestätigend heranziehen kann. Eine Hauptbedingung für das Auftreten der Wasserstoffbindung ist hier aber sicherlich erfüllt, die Forderung, daß die elektrostatische Valenz<sup>3)</sup> nicht kleiner als  $\frac{1}{2}$  sein darf. Denn selbst wenn man annimmt, daß das P<sup>5+</sup> von 8 Nachbarn umgeben ist, bleibt die Elektrovalenz größer als  $\frac{1}{2}$ . Weiterhin ist auch die von BERNAL und MEGAW für die Wasserstoffbindung erhobene Forderung, daß der Körper der allgemeinen Form XOn(OH)m entsprechen muß, bei der Orthophosphorsäure erfüllt. Im einzelnen trifft diese Forderung aber nur für eine Hydroxylgruppe der Orthophosphorsäure zu, für die beiden anderen bleiben nur zwei Hydroxylgruppen als Partner zum Unterschied von KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>, wo ja der Wasserstoff nach WEST stets zwischen zwei Sauerstoffatomen liegt, vgl. das Schema S. 360.

In Analogie zum Oxalsäuredihydrat, bei dem nach Untersuchungen von ZACHARIASEN Wasserstoffbindung zwischen einem Wassermolekül und zwei benachbarten Oxalsäuremolekülen vorliegen

<sup>1)</sup> E. ZINTL u. W. HAUCKE, Z. physik. Chem., Abt. A **174** (1935), 312; E. ZINTL u. W. MORAWIETZ, Z. anorg. allg. Chem. **236** (1938), 372.

<sup>2)</sup> F. MACHATSCHKI, Naturwiss. **26** (1938), 70, 75 u. 76; MACHATSCHKI stellt auch fest, daß die Raumbeanspruchung von P<sup>5+</sup> kleiner und die von As<sup>5+</sup> größer als die von Si<sup>4+</sup> ist.

<sup>3)</sup> Bei der tetraedrischen Struktur der PO<sub>4</sub>-Gruppe im KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub>-Kristall, die nach J. WEST ein fast ungestörtes Tetraeder bildet, ist anzunehmen, daß in der Orthophosphorsäure ebenfalls nur 4 Sauerstoffatome als Nachbarn da sind, d. h. die elektrostatische Valenz wahrscheinlich größer als 1 (= 1,25) ist.

und Resonanz zwischen den beiden folgenden Formen besteht, kann man für die Orthophosphorsäure



und ihre verschiedenen möglichen Formen ebenfalls Resonanz annehmen<sup>1)</sup>, was schematisch die folgenden Formeln zum Ausdruck bringen sollen:



Ist diese Resonanz aber vorhanden, das heißt ist die Verteilung der drei Wasserstoffatome auf die  $\text{PO}_4$ -Gruppe eine ausgeglichene (solchen

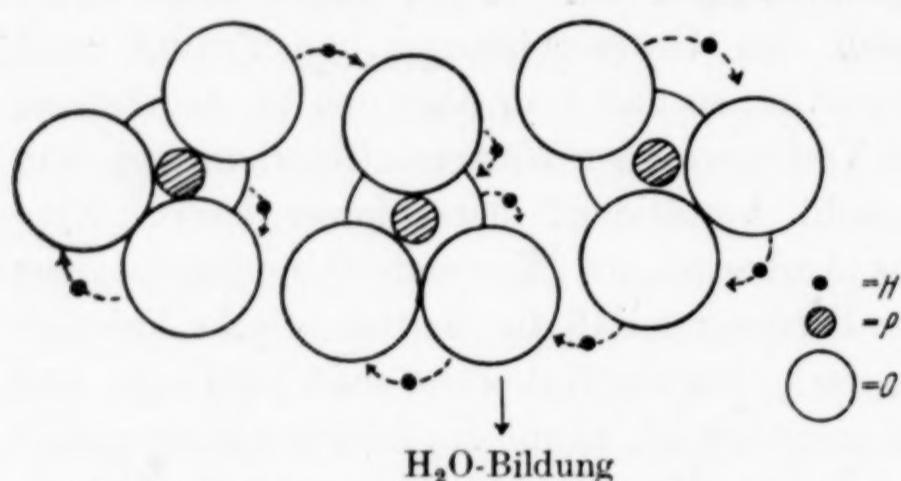


Abb. 21. Schema der Protonen-Oszillation bzw. -Wanderung in der hochprozentigen  $\text{H}_3\text{PO}_4$

Ausgleich der P—O-Bindung nahmen REITZ und SABATHY<sup>2)</sup> z. B. für die Phosphorige Säure an,  $\text{H}_2[\text{HPO}_3]$ ), dann kann der Ausgleich nur durch eine Protonenwanderung, ähnlich wie sie BERNAL und MEGAW

für das Oxalsäuredihydrat ableiteten, zustande kommen. Solange sich diese Oszillationswanderung im einzelnen Molekül vollzieht, werden die Wasserstoffkerne sich alle in einem solchen Rhythmus bewegen, daß nie zwei Wasserstoffatome gleichzeitig am gleichen Sauerstoff verweilen, das heißt es kommt nicht zur Wasserbildung (vgl. dazu das Schema in Abb. 21). Anders aber, wenn sich der Vorgang über mehrere Moleküle abspielt<sup>3)</sup>, wofür die hohe Viskosität

<sup>1)</sup> Diese Annahme ist deswegen berechtigt, weil das Ramanspektrum der  $\text{H}_3\text{PO}_4$  tetraedrische Struktur der  $\text{PO}_4$ -Gruppe ausweist (totalsymmetrische Schwingung), so daß der P—O-Abstand für alle 4 Sauerstoffatome gleich sein dürfte; vgl. dazu W. H. ZACHARIASEN, Z. Kryst. 89 (1934), 442, der für die Gruppen C=O (Doppelbindung) und C—O (Einfachbindung) den gleichen Abstand zwischen C und O fand.

<sup>2)</sup> A. W. REITZ u. R. SABATHY, Z. physik. Chem. Abt. B 41 (1938), 151.

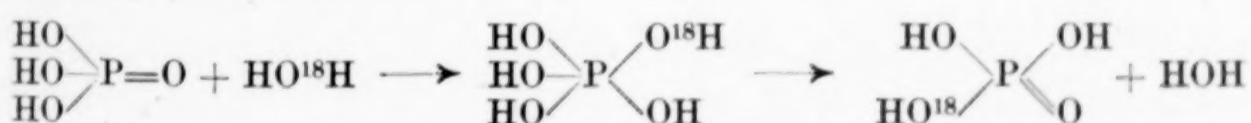
<sup>3)</sup> Man kann sich gut vorstellen, daß die Sauerstoffatome zweier verschiedener Moleküle gelegentlich dichter beieinander liegen als 2 Sauerstoffatome desselben Moleküls, was den Übergang des Wasserstoffs von einem Molekül zum anderen verständlich macht.

der wasserfreien Phosphorsäure spricht. Hier wird die die hohe Viskosität bedingende Verknüpfung mehrerer Moleküle eben durch den zwischen den Molekülen wechselnden Wasserstoff herbeigeführt. Nun wird man nicht erwarten können, daß der Resonanz-Oszillationsvorgang in verschiedenen Molekülen immer im gleichen Rhythmus erfolgt. Es wird gelegentlich (vgl. Abb. 21) der Fall eintreten, daß 2 Wasserstoffatome gleichzeitig auf ein Sauerstoffatom treffen, das heißt, es kommt zur Wasserbildung. Dieser Vorgang wird verhältnismäßig selten sein, da zu seinem Zustandekommen stets mehrere Bedingungen gleichzeitig zu erfüllen sind, wie z. B. eine gerade solche Phasenverschiebung der die Sauerstoffatome wechselnden Wasserstoffkerne, daß zwei zugleich auf einen Sauerstoff treffen, wozu weiterhin eine besonders günstige nahe Benachbarung zweier Sauerstoffatome verschiedener Moleküle nötig ist. Immerhin ist eine Wasserabspaltung hier zu erwarten und sie ist, wie wir oben sahen, auch experimentell nachgewiesen. Wasserfreie Phosphorsäure beginnt in der Schmelze sofort Pyrosäure zu bilden.

Interessant ist in diesem Zusammenhange eine Arbeit von BLUMENTHAL und HERBERT<sup>1)</sup>. Diese Autoren kondensierten Wasser mit 0,3% H<sub>2</sub>O<sup>18</sup> auf K<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> und ließen die Stoffe 3 Stunden bei 17—22° aufeinander einwirken. Das nach dieser Zeit abdestillierte Wasser zeigte nach seiner Dichte einen Austausch bestimmt mit 3, wahrscheinlicher aber mit allen 4 Sauerstoffatomen der PO<sub>4</sub>-Gruppe entsprechend:



Der von BLUMENTHAL und HERBERT gegebene Austauschmechanismus soll folgender sein:



Nach unserer Auffassung wird sich das H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>-Molekül in den Protonenaustauschprozeß der Orthophosphorsäure einschalten und zuerst ein Proton zu einem geraden freien Sauerstoff der PO<sub>4</sub>-Gruppe schicken, ähnlich wie BERNAL und FOWLER<sup>2)</sup> für den Übergang von Protonen in Wasser von Molekül zu Molekül annehmen. In günstigen Fällen wird der Wasserstoff des sich einschaltenden H<sub>2</sub>O<sup>18</sup>- zugleich mit einem der 3 Protonen der Orthophosphorsäure einen Sauerstoff

<sup>1)</sup> E. BLUMENTHAL u. J. B. M. HERBERT, Faraday Soc. **33** (1937), 849.

<sup>2)</sup> J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, J. chem. Physics **1** (1933), 515.

treffen, was zur Abspaltung von Wasser führen muß, während die Gruppe  $O^{18}H$  an das zentrale Phosphoratom fixiert wird (vgl. das folgende Schema):

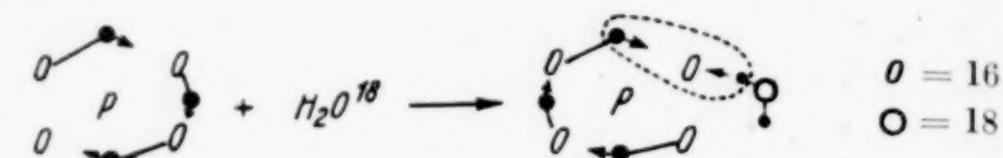


Abb. 22. Schema des Austausches O gegen O¹⁸

Allerdings wird bei der Wechselwirkung von  $K_3PO_4$  mit  $H_2O^{18}$  ein hydrolytischer Vorgang vorgeschaltet sein, wie das folgende Schema veranschaulicht.

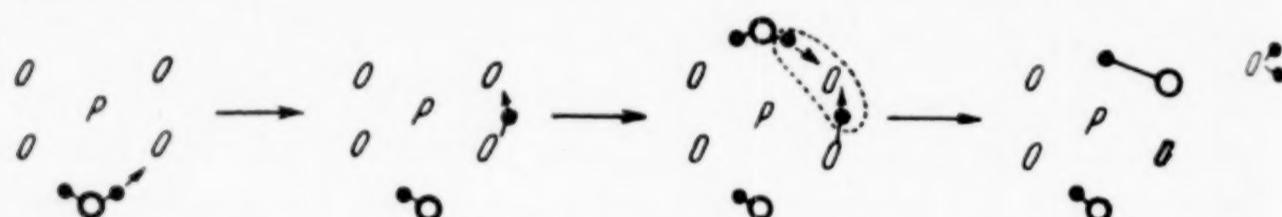


Abb. 23. Schema des Austausches O gegen O¹⁸

Erinnern wir uns nun zurück, daß die 100%ige  $H_3PO_4$  nur 4 Linien zeigte, ihr Spektrum beim Verdünnen sich nicht änderte, und dieses prinzipiell sowohl mit dem der primären — wie auch tertiären Salze übereinstimmte, zwei Salzen, bei denen die tetraedrische  $PO_4$ -Gruppe sichergestellt ist, dann muß auch die  $H_3PO_4$  diese Symmetrie haben und damit Wasserstoffbindung aufweisen.

In der verdünnten Säure liegen die Verhältnisse schon anders. Hier ist ein Wasserstoff so weit solvatisiert, daß er eine Ionenbindung bildet, das heißt an den Schwingungen des  $H_2PO_4^-$ -Ions nicht mehr teilnimmt. Das  $H_2PO_4^-$ -Ion aber, bei dem jedem Wasserstoff 2 O-Atome zur Verfügung stehen (der Ausgleich der P—O-Bindungen also besser möglich ist), bildet eine idealere Wasserstoffbindung aus, als die wasserfreie Säure und trägt zur Intensität der Hydroxylschwingung kaum noch bei<sup>1)</sup>. Hieraus erklärt sich, daß beim  $H_2PO_4^-$ -Ion die Banden 359, 496 und 1079  $\text{cm}^{-1}$  schärfer und linienartiger werden, weil hier das  $PO_4$ -Tetraeder weniger gestört ist<sup>2)</sup> als in der wasserfreien Säure. Von der etwa 83%igen bis herunter zur 10%igen Säure bestimmt das  $H_2PO_4^-$ -Ion das Spektrum der Säure und erst von 10%igen Lösungen ab ist auch das sekundäre Ion spektral erkennbar. In einer 83%igen Säure (und verdünnter) wird auch keine Wasser-

<sup>1)</sup> Die von uns bei der 83%igen Säure beobachtete Hydroxylbande stammt aus dem Wasser.

<sup>2)</sup> M. F. VUKSS u. J. F. GROSS, C. R. [Doklady] Acad. Sci. URSS 1 (1935), 214.

abspaltung mehr zu erwarten sein, weil die Wasserstoffe (vgl. WEST) zwischen den Sauerstoffatomen zweier benachbarter  $\text{PO}_4$ -Gruppen oszillieren. Tatsächlich ist in einer 83%igen Säure auch keine Pyrosäurebildung mehr nachzuweisen. Berücksichtigt man nun noch, daß 100%ige Phosphorsäure beim Schmelzen unter Wasserabspaltung stets einen Teil Pyrosäure bildet, und in der Pyrosäure das Verhältnis von Sauerstoff zu Wasserstoff für eine echte Wasserstoffbindung wesentlich günstiger liegt, so wird man annehmen können, daß das abgespaltene Wasser der Hydratation der Orthophosphorsäure dient, was gleichbedeutend mit einer teilweisen Bildung von  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ionen ist. Dieser Vorgang begünstigt ebenfalls die Ausbildung der tetraedrischen Symmetrie der  $\text{PO}_4$ -Gruppe und macht die O—H-Bindung polarer, so daß das Fehlen der Hydroxylbande im Spektrum der wasserfreien Orthophosphorsäure erklärliech wird. Ebenso versteht man dann auch die hohe Viskosität, die große Reaktionsfähigkeit der Orthophosphorsäure im wasserfreien Zustande, die wie keine andere Säure [selbst die Schwefelsäure<sup>1)</sup> nicht, bei der die Hydroxylbande wohl deshalb mit so geringer Intensität auftritt, weil sie einen Übergangstyp zwischen Hydroxyl- und Wasserstoffbindung darstellt] alle Werkstoffe angreift und mit ihnen reagiert. Wenn die Pyrosäurebildung oder, was das gleiche bedeutet, die Wasserabspaltung bei der 100%igen Orthophosphorsäure durch die Protonenwanderung zwischen günstig benachbarten Molekülen zustande kommt, dann müßte sie in verdünnten, nicht hydroxylhaltigen Lösungsmitteln unterbleiben. Wir haben deshalb feste, 100%ige Orthophosphorsäure in Essigsäureäthylester gelöst und die etwa 26%ige Lösung nach der Belichtung (etwa 2 Monate nach dem Auflösen) auf Pyrosäure untersucht<sup>2)</sup>. (Die Orthophosphorsäure wurde aus dem Ester durch Wasser ausgezogen und der Auszug auf Pyrosäure untersucht.) Letztere war nach unserer oben beschriebenen Methode nicht nachweisbar, sie konnte also höchstens in Mengen unter 0,1% gebildet sein. Dieser Versuch zeigt, daß durch Solvation der Säure durch den Ester die einzelnen Orthophosphorsäuremoleküle sich nicht mehr so nahe kommen können, daß die Protonenwanderung von Molekül zu Molekül statthaben kann. Das bedeutet aber auch, daß die Bedingungen für

<sup>1)</sup> C. S. VENKATESWARAN, Nature [London] **140** (1937), 151; Proc. Indian Acad. Sci., Sect. A **3** (1936), 307; **4** (1936), 49. H. J. BERNSTEIN, R. G. ROMANS, O. H. HOWDEN u. W. H. MARTIN, Trans. Roy. Soc. Canada, Sect. III **30** (1936), 49.

<sup>2)</sup> Eine nochmalige Belichtung nach mehr als 2 Monaten zeigte, daß keine Umesterung stattgefunden hat, da sich das Spektrum nicht geändert hat.

die Wasserstoffbindung weit ungünstiger geworden sind, da mit dieser behinderten Wechselwirkung auch keine  $H_2PO_4$ -Gruppen mehr gebildet werden können. Die Störungen der  $PO_4$ -Gruppe werden hier also stärker zu erwarten sein, was sich experimentell im zusätzlichen Auftreten der oben diskutierten fünften Linie bei  $1697\text{ cm}^{-1}$  äußert. Auch diese Ergebnisse sind mit den vorstehend entwickelten Vorstellungen in Einklang und stützen sie. Völlig unerklärlich bleibt aber das Verhalten der schweren Phosphorsäure und das Auftreten einer fünften Linie mit höherer Frequenz als in der normalen Phosphorsäure. Wenn auch die Beweglichkeit des schweren Protons<sup>1)</sup> wesentlich geringer sein mag als die des Protons, so ist doch nicht zu verstehen, daß sie so weit absinkt, daß der Ausgleich der  $PO$ -Bindung in der schweren Phosphorsäure nicht mehr erfolgen soll, so daß die tetraedrische Symmetrie verloren geht. Ob mit der Symmetrieveränderung, wofür das Auftreten der fünften Linie spricht<sup>2)</sup>, auch die Hydroxylbande beobachtbar wird, muß weiteren Versuchen vorbehalten bleiben, da wir die schwere Phosphorsäure nur  $83\%$  untersuchten<sup>3)</sup>.

Zusammenfassend können wir also sagen, daß das Vorliegen einer Wasserstoffbindung bei der Orthophosphorsäure sehr wahrscheinlich ist, und daß unabhängig von den mehr oder minder erfüllten speziellen Vorstellungen der spektrale Befund, das heißt die stets tetraedrische Symmetrie der  $PO_4$ -Gruppe, das Fehlen der Hydroxylbande, das physikalische<sup>4)</sup> und chemische Verhalten, also die Viskosität, die große Aggressivität der  $100\%$ igen Säure, das analytische Verhalten, die Bildung von Pyrosäure in der  $100\%$ igen Orthophosphorsäure und ihr Nichtentstehen in Lösungen des Esters, sowie das Schärfer- und Schmälerwerden der Banden beim  $H_2PO_4$ -Ion im Verein mit dem ganz anderen spektralen Habitus des Sekundärions<sup>5)</sup> mit der An-

<sup>1)</sup> Elektrolytisch ist die Beweglichkeit von D : H nur wie 1 : 5; vgl. dazu J. D. BERNAL u. R. H. FOWLER, I. c. S. 548.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die Diskussion über die Pseudoform der Orthophosphorsäure und ihre spektrale Analogie mit Phosphoroxychlorid und mit ihrer Lösung im Ester.

<sup>3)</sup> Wir sind damit beschäftigt, die wasserfreie  $D_3PO_4$  zu untersuchen.

<sup>4)</sup> Vielleicht ist auch das Verhalten der Phosphorsäure und des primären Phosphats als Polymerisationskatalysatoren (Polymerbenzin und Buna) auf die Beweglichkeit des H zurückzuführen.

<sup>5)</sup> Wir stellen uns vor, daß das Vorliegen nur eines Wasserstoffes im  $HPO_4^{2-}$  selbst bei der großen Beweglichkeit des Wasserstoffkernes keinen idealen Ausgleich der P—O-Bindung mehr ermöglicht, so daß hier eine starke Störung des Tetraeders vorliegen muß, die zur Aufspaltung in 6 (Pyramide) bzw. 7 Linien führt.

nahme einer Wasserstoffbindung im Einklang sind und erst so die zuerst schwer erklärbaren spektralen wie chemischen Ergebnisse verständlich werden. Die Orthophosphorsäure hat also auch hochprozentig einen im Vergleich zu anderen starken Säuren verhältnismäßig stark polargebundenen Wasserstoff und steht so der Aziform näher als der Pseudoform.

### Berechnung der Bindungsenergie der P—O-Bindung

Man kann die Dissoziationsenergie der P—O-Bindung im  $\text{PO}_4^-$ -Radikal aus dem Ramanpektrum näherungsweise berechnen<sup>1)</sup>. KOHLRAUSCH<sup>2)</sup> hat nämlich gezeigt, daß die mittels der von EUCKEN<sup>3)</sup> abgeleiteten Beziehung

$$\frac{\Delta \nu_x}{\Delta \nu} = \sqrt{\frac{D_x \cdot \mu}{D \cdot \mu_x}}$$

$$\Delta \nu_x = \Delta \nu_{\text{P—O}} = 905 \text{ cm}^{-1}$$

$$\Delta \nu = \Delta \nu_{\text{As—O}} = 810 \text{ cm}^{-1}$$

$D_x$  = Dissoziationsenergie P—O

$D$  = Dissoziationsenergie As—O

$\mu$  = reduzierte Masse, hier in beiden Fällen die des Sauerstoffs, da P und As bei der Pulsationsschwingung in Ruhe bleiben.

berechneten Dissoziationsarbeiten  $D_x$  in guter Übereinstimmung mit den auf anderen Wegen gewonnenen sind, sofern man homologe Bindungen vergleicht. Kennt man also aus Ramanmessungen eine Frequenz, die man sicher der „inneren Gruppenschwingung“ P—O zuordnen kann und ist weiterhin, wie im vorliegenden Falle, die Dissoziationsarbeit As—O aus der homologen  $\text{AsO}_4^-$ -Gruppe bekannt<sup>4)</sup>, so ist  $D_{\text{P—O}}$  berechenbar. Wir finden so für die P—O-Bindung 138 Kalorien, während RUMPF<sup>5)</sup> aus dem Lumineszenzspektrum des Phosphors für die Dissoziationsarbeit der P—O-Bindung 142 Kalorien errechnet, eine Übereinstimmung, die wohl nur zufällig so groß ist. In der Tabelle 9 sind außerdem die nach bekannten Ansätzen<sup>6)</sup> berechneten Größen für die Federkraft  $f$  für  $\text{PO}_4^-$ , die Amplitude  $a$  und die mittlere rücktreibende Kraft  $K$  mit aufgenommen.

<sup>1)</sup> A. SIMON, Z. angew. Chem. **51** (1938), 791, 808; dort nähere Ableitung; Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 343.

<sup>2)</sup> K. W. F. KOHLRAUSCH, Smekal-Raman-Effekt, 1931, S. 168; S.-B. Akad. Wiss. Wien, Abt. IIb, Suppl. **138** (1929), 287; K. S. G. DOSS u. M. P. V. IGAR, Current Sci. **4** (1935), 25.

<sup>3)</sup> A. EUCKEN, Liebigs Ann. Chem. **440** (1924), 111.

<sup>4)</sup> Diese ist von S. M. MITRA, Sci. and Cult. **2** (1936), 56, aus dem Ramanpektrum zu 112 Cal berechnet, während thermochemisch 110 Cal gefunden wurden.

<sup>5)</sup> K. RUMPF, Z. physik. Chem. Abt. B **38** (1938), 469.

<sup>6)</sup> Vgl. z. B. A. SIMON, Z. angew. Chem. **51** (1938), 791 u. l. c.

Tabelle 9

	$\Delta v$	$\mu$	$f \cdot 10^{-5}$ cm	$a \cdot 10^{-8}$ cm	$K \cdot 10^{-4}$ Dyn	P—O-Bindg. (R.-E.)	Lumineszenz
$\text{PO}_4$	905	16,0	8,5	0,065	2,62	138 Cal	142 Cal

**Zusammenfassung**

1. Die Darstellung wasserfreier Orthophosphorsäure gelingt aus der Schmelze der Zusammensetzung  $\text{P}_2\text{O}_5 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$  durch Kristallisation bei einer Temperatur knapp unterhalb des Schmelzpunktes durch Impfen. In der flüssigbleibenden Phase, die das Kristallisat wenig benetzt, befindet sich die gesamte Pyrophosphorsäure sowie das Wasser. Alle thermischen Verfahren führen zu einem Gemisch von Ortho-Pyro-Säure.

2. 100%ige Orthophosphorsäure ist im festen Zustande beständig, bildet aber in der Schmelze in steigendem Maße Pyrosäure.

3. Das Verfahren von TRAVERS und CHU, Pyro- neben Orthosäure mittels Zinksulfat nachzuweisen, wird so verfeinert, daß noch 0,1% Pyrosäure neben restlicher Orthosäure erkannt werden können.

4. 83%ige schwere Orthophosphorsäure wird aus  $\text{P}_2\text{O}_5$  und  $\text{D}_2\text{O}$  synthetisiert. Die Reindarstellung gelingt erst durch Einleitung von Ozon in die wäßrige Lösung, wobei die niederen Oxydationsstufen des Phosphors praktisch quantitativ zu  $\text{P}_2\text{O}_5$  oxydiert werden.

5. Es werden  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$  und die primären und tertiären Salze der Alkalien chemisch und optisch rein dargestellt.

Es wird nachgewiesen, daß die bisher in der Literatur beschriebene Methode zur Darstellung von  $\text{Rb}_3\text{PO}_4$  aus  $\text{Rb}_2\text{CO}_3$  und Orthophosphorsäure im stöchiometrischen Verhältnis nicht zum tertiären, sondern zum sekundären Salz führt. Das tertiäre Salz ist nur über das freie Rubidiumhydroxyd herzustellen, welches im Überschuß angewendet werden muß, um die Hydrolyse zu vermeiden.

6. Es werden unter Verwendung von normalen und Heizküvetten unter verschiedensten Bedingungen der Konzentration, der Belichtungszeiten usw. Ramanspektren von allen vorstehend aufgeführten Substanzen teilweise ohne und mit Filter aufgenommen.

7. Aus diesen Spektren wird geschlossen, daß die Orthophosphorsäure wasserfrei keine anderen Molekülformen bildet als in der verdünnten Lösung. Aus dem Auftreten von nur 4 Linien und dem Fehlen der Hydroxydschwingung wird tetraedrische Struktur des Moleküls mit weitgehend polar gebundenem Wasserstoff abgeleitet.

Es kann gezeigt werden, daß das primäre Ion Hauptträger des spektralen Bildes ist.

8. Der Habitus der Spektren von  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$  und  $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$  schließt das Vorliegen der Pseudoform in der 100%igen Orthophosphorsäure aus, deren Aziform durch Übereinstimmung mit den Spektren der Salze und durch das Abweichen des Spektrums der in Essigsäureäthylester gelösten Säure wahrscheinlich gemacht wird.

9. Die Auffassung von der Aziform der wasserfreien Orthophosphorsäure wird dadurch sehr gestützt, weil das spektrale Bild durch Zusatz von starken Mineralsäuren ( $\text{HCl}$ ,  $\text{HClO}_4$ ) zu Orthophosphorsäure nicht geändert wird.

10. Aus dem spektralen Verhalten der Orthophosphorsäure kann die Bildung von Acidiumsalzen (nach HANTZSCH) für die Schmelze ausgeschlossen werden.

11. Vergleichende Absorptionsmessungen zwischen 100%iger und verdünnter Orthophosphorsäure und ihrem Trimethylester haben im zugänglichen Ultraviolett keine so großen Unterschiede, daß daraus die einzelnen Molekülformen als ähnlich oder verschieden diskutiert werden könnten.

12. Der Vergleich der Spektren von Orthophosphorsäure mit  $\text{As}(\text{OH})_3$ ,  $\text{B}(\text{OH})_3$ ,  $\text{H}_3\text{PO}_3$  einerseits und mit  $\text{AsCl}_3$ ,  $\text{BCl}_3$ ,  $\text{PCl}_3$ ,  $\text{As}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{P}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{POCl}_3$ ,  $\text{PO}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{PSCl}_3$ ,  $\text{PS}(\text{OCH}_3)_3$ ,  $\text{D}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_3\text{PO}_4$  in Essigsäureäthylester andererseits geben Anhaltspunkte dafür, daß die Orthophosphorsäure eine Mittelstellung zwischen Azi- und Pseudoform unter Betonung der ersteren einnimmt. Im einzelnen wird nachgewiesen, daß  $\text{H}_3\text{PO}_4$  und  $\text{H}_2\text{PO}_4^-$ -Ion auf Grund der Wasserstoffbindung ähnliche Symmetrie haben, wodurch verständlich wird, daß sich das Ramanspektrum beim Verdünnen in seinem Habitus nicht ändert.

13. Die im allgemeinen im Spektrum der  $\text{D}_3\text{PO}_4$  beobachtete Frequenzerniedrigung gegenüber  $\text{H}_3\text{PO}_4$  (Isotopieeffekt) erhärtet die Vorstellung, daß die 100%ige Orthophosphorsäure eine Mittelstellung zwischen Azi- und Pseudoform einnimmt. So ist eine durch Vergrößerung der Massen (H:D) zu erwartende Frequenzerniedrigung zwar zu beobachten, sie bleibt aber hinter der für die Massen 1 und 2 geforderten weit zurück.

14. Die schwere Phosphorsäure hat ein ähnliches Spektrum wie die Lösung der Phosphorsäure im Essigsäureäthylester. Das Auftreten einer Linie mit höherer Frequenz in der  $\text{D}_3\text{PO}_4$  und im  $\text{K}_2\text{DPO}_4$  kann nicht erklärt werden.

15. Die Frequenzveränderung der Säure mit der Verdünnung kann auf eine superponierte Wirkung von Hydratation und Dissociation zurückgeführt werden.

16. Die Gleichheit der Spektren der homologen Reihe Li, Na, K, Rb und Cs bei den primären und tertiären Salzen zeigt die Unbeeinflußbarkeit des  $H_2PO_4^-$ - und  $PO_4^{3-}$ -Ions durch diese Alkaliionen. Für gleiche molare Konzentration sind die Werte der totalsymmetrischen Frequenz des  $H_2PO_4^-$ -Ions bei allen Alkalosalzen gleich. Der unregelmäßige Gang der Frequenzwerte bei  $H_2PO_4'$ ,  $HPO_4''$  und  $PO_4'''$  kann durch das Zusammenwirken von Wasserstoffbindung und Hydratation erklärt werden.

17. An Hand der Ergebnisse bei den Salzen wird gezeigt, daß die Spektren von VENKATESWARAN unvollständig und seine Schlußfolgerungen irrig sind. Die von ihm z. B. dem tertiären Ion zugeordneten Linien gehören teilweise dem sekundären Ion zu.

18. Das merkwürdige spektrale Verhalten der Orthophosphorsäure, so das Fehlen der Hydroxylschwingung und die tetraedrische Symmetrie des Moleküls in allen Konzentrationen wird auf die Wasserstoffbindung — ein Zwischenzustand zwischen homöopolarer und heteropolarer Bindung — zurückgeführt. Im einzelnen wird ein Schema der Protonenwanderung in der Orthophosphorsäure und ihren Ionen in Analogie zum Oxalsäure-Dihydrat gegeben, durch die die Bildung von Pyrophosphorsäure in der Schmelze der 100%igen Orthophosphorsäure ihre Erklärung findet. Diese Vorstellungen werden weiterhin experimentell durch das Nichtauftreten der Pyrosäure in der Esterlösung erhärtet. Die hohe Viskosität der Orthophosphorsäure, ihr aggressives Verhalten im wasserfreien Zustand gegen alle Gefäßmaterialien werden durch die heteropolarere Wasserstoffbindung ebenfalls erklärlich.

19. Die Energie der P—O-Bindung wird zu 138 Kalorien aus dem Ramanspektrum bestimmt, ein Wert, der in guter Übereinstimmung mit dem aus dem Lumineszenzspektrum gefundenen (142 Kalorien) steht.

Der Jahrhundertstiftung unserer Hochschule sind wir für Bereitstellung von Mitteln zur Durchführung dieser Untersuchungen zu großem Dank verpflichtet.

**Dresden,** Institut für anorganische und anorg.-techn. Chemie der Technischen Hochschule.

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1939.

Ramanspektroskopische Untersuchungen. XVI.

**Beiträge  
zur Kenntnis der Struktur der Monosulfopersäure**

Von A. SIMON<sup>1)</sup>, nach Versuchen von G. KRATZSCH<sup>2)</sup>

Mit 3 Abbildungen im Text

1.

In Fortsetzung der Arbeiten über die Konstitution wasserfreier Säuren<sup>3)</sup> und der Peroxyde<sup>4)</sup> sollte in der vorliegenden Arbeit die Sulfomonopersäure als Vertreter einer Peroxysäure ramanspektroskopisch untersucht werden. Es war beabsichtigt zu studieren, ob die CARO'sche Säure als Peroxysäure ebenso wie Salpetersäure, Schwefelsäure, Perchlorsäure usw. im wasserfreien, flüssigen Zustand eine Pseudosäure mit homöopolar an Sauerstoff gebundenem Wasserstoff ist und ob sie direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoff enthält, da D'ANS und FRIEDRICH<sup>5)</sup> auf Grund von Molekulargewichtsbestimmungen und Untersuchungen an den Salzen sie als einbasisch ansprechen. Weiterhin war die Sulfomonopersäure aufzufassen als ein Hydroperoxyd, in dem ein Wasserstoff durch die  $\text{HSO}_3$ -Gruppe ersetzt wurde. Sie war deshalb auch ein Glied in der Reihe der Peroxyde  $\text{H}-\text{O}-\text{O}-\text{H}$ ;  $\text{H}-\text{O}-\text{OK}$ ;  $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{OCH}_3$ ,  $\text{H}\cdot\text{O}\cdot\text{OHSO}_3$  usw., die teilweise von uns schon untersucht sind und der Frage nach der Veränderung der O—O-Bindung in Abhängigkeit von den Substituenten dienen. Doch sollen diese Ergebnisse an anderer Stelle diskutiert werden, wenn auch Salze und verdünnte Lösungen der CARO'schen Säure untersucht sind.

<sup>1)</sup> XIII. Mitteilung und Zusammenstellung der früheren Arbeiten vgl. Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 329; Kolloid-Z. **85** (1938), 7.

<sup>2)</sup> Die ausführlichen Ergebnisse finden sich in der Diplomarbeit G. KRATZSCH, Dresden 1938.

<sup>3)</sup> Vgl. die voranstehende Abhandlung.

<sup>4)</sup> Vgl. z. B. A. SIMON, Angew. Chem. **51** (1938), 783, 808.

<sup>5)</sup> J. D'ANS u. W. FRIEDRICH, Z. anorg. allg. Chem. **73** (1912), 325; R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem. **4**, S. 506, Verlag S. Hirzel, Leipzig 1927; H. AHRLE, Z. angew. Chem. **22** (1909), 1713. Vgl. dort auch weitere Literatur.

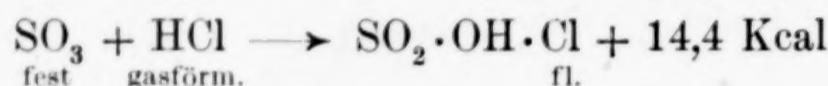
## 2.

Zur Darstellung der Sulfomonopersäure kann man sich sowohl der Elektrolyse starker Schwefelsäure, der Einwirkung von Schwefelsäure auf Persulfate, von Hydroperoxyd auf konzentrierte Schwefelsäure oder auf Chlorsulfonsäure bedienen. Da es uns darauf ankam, eine wasserfreie Säure zu synthetisieren, wandten wir die letzte Methode an.

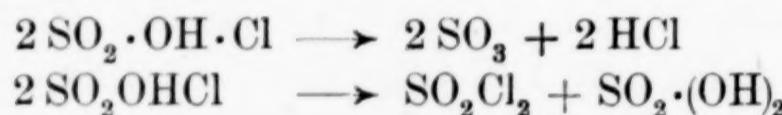
Die Bildung der CARO'schen Säure vollzieht sich dabei nach folgender Bruttogleichung



Das zur Darstellung der CARO'schen Säure verwendete Hydroperoxyd war nach der früher beschriebenen Methode<sup>1)</sup> gewonnen und kam 99%ig zur Anwendung. Die Chlorsulfonsäure synthetisierten wir aus Chlorwasserstoff und Schwefeltrioxyd. Es gelang uns erst nach mehreren Fehlschlägen ein einwandfreies, farbloses Produkt zu erhalten. Die Schwierigkeit besteht einmal darin, daß die Reaktion



stark exotherm ist und bei ansteigender Temperatur die Chlorsulfonsäure leicht wie folgt zerfällt



und zweitens darin, daß Schläuche, Fett und Stopfen peinlichst vermieden werden mußten, weil sonst eine zwar wasserklare, aber für die Belichtung unbrauchbare, stark Untergrund veranlassende Säure, resultierte. Wir verwandten deshalb zur Darstellung die in Abb. 1 dargestellte Schliffapparatur, bei der die reagierenden Produkte nur mit Glas in Berührung kommen konnten. Als SO<sub>3</sub>-Quelle diente uns 65%iges Oleum, durch das wir einen Luftstrom saugten. Es erwies sich aber als notwendig, dieses SO<sub>3</sub> vorher nochmals in reiner Schwefelsäure pro analysi (Kahlbaum, 96,5%ig) zu lösen und erst das so hergestellte Oleum zur Synthese zu verwenden. Wie Abb. 1 zeigt, stellte man in *K*, die Salzsäure aus Natriumchlorid p. a. (Merck) und der obengenannten 96,5%igen Schwefelsäure her. *H*, dient der Regulierung der Strömungsgeschwindigkeit des Chlorwasserstoffs. *W* ist eine mit konzentrierter Schwefelsäure (pro analysi) beschickte Waschflasche zur Trocknung und Reinigung des Chlorwasserstoffs. In *B* befindet sich das selbsthergestellte Oleum. Durch die Fritte *F*

<sup>1)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 41 (1935), 293.

wird die Luft angesaugt. Sie hält den Staub zurück.  $H_3$  dient zur Regelung der Strömungsgeschwindigkeit des zur Trocknung und Reinigung die beiden mit Glaswolle und Phosphorpentooxyd gefüllten U-Rohre passierenden Schwefeltrioxyds, welches in  $K$  mit dem Chlorwasserstoff zur Reaktion kommt.  $H_3$  ist als Dreiweghahn ausgebildet, um zum Schluß der Reaktion — oder bei Verstopfung von  $F$  — Luft in die Apparatur einzulassen. Der Ansatz  $T$  dient zur Aufnahme des Thermometers für die Destillation, die stets anschließend im Chlorwasserstoff-Strom durchgeführt wurde, um die oben beschriebenen Zersetzung zu vermeiden.

Der Kolben  $K$  war mittels Glasschliff mit einem Kühler und einer Vorlage  $V$  (Spinne) von 3 Kölben verbunden. Zur Weiterverwendung kam stets nur die Fraktion zwischen 150—156°C, die gelegentlich noch rektifiziert wurde. Zur Prüfung, ob die so

entstandene Säure auch wasserfrei war, wurde sie im Maßkolben mit Wasser zersetzt und Chlor und  $\text{SO}_4$  bestimmt. Gefunden 99,1% HCl und 100,2%  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Die Säure war also praktisch wasserfrei. Wir trugen nun in die zwischen —40°C und —50°C gekühlte Chlorsulfonsäure (etwa 25 cm<sup>3</sup>) tropfenweise das 99%ige Hydroperoxyd (etwa 9 cm<sup>3</sup>) ein. Die Reaktion verläuft, wenn man langsam genug arbeitet, völlig ruhig. Unter ständiger Entwicklung von Chlorwasserstoff entsteht eine wasserklare, bei dieser Temperatur ziemlich viskose Flüssigkeit, die bei Temperaturen unter —50°C eine zähe Masse bildet, aus der der Chlorwasserstoff nur noch teilweise entweicht und bald zu Chlor oxydiert wird, was man an dem Auftreten einer Grünverfärbung feststellen kann. Man hüte sich aber, die Temperatur über —40°C ansteigen zu lassen, da es dann zu heftigen Explosionen kommen kann. Nachdem alles Hydroperoxyd eingetragen ist, entfernt man den gelösten Chlorwasserstoff durch Schütteln im Vakuum möglichst weitgehend. Jedoch bleiben stets kleine Mengen davon zurück, die

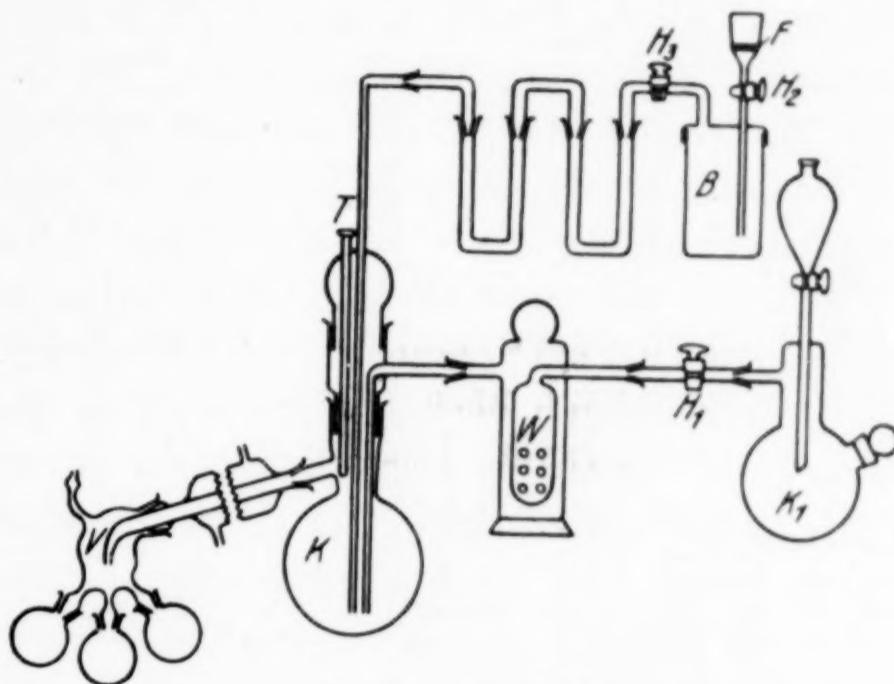


Abb. 1. Schliffapparatur  
zur Herstellung wasserfreier  $\text{H}_2\text{SO}_5$

die CARO'sche Säure nach einiger Zeit gelb färben und zur Belichtung untauglich machen. Wir schüttelten deshalb die Sulfomonopersäure nach der Vakuumbehandlung zur Entfernung des restlichen Chlors mit Schwefelkohlenstoff aus, der sich im Scheidetrichter leicht wieder abtrennen läßt. Die so resultierende Sulfomonopersäure war völlig farblos und über mehrere Tage im verschlossenen Exsikkator haltbar. Die Analysen ergaben, daß die Säure wasserfrei war (wir fanden 100,1%). Nach einer 24 stündigen Belichtung war sie noch 98,6%ig, da die Säure unter Einwirkung des blauen Lichtes einem ständigen Zerfall unterliegt. Wir stellten, um die Sauerstoffbläschen rasch entweichen zu lassen, den ganzen Spektrographen<sup>1)</sup> schräg. Leider war durch die aufsteigenden Bläschen stets etwas Untergrund vorhanden, jedoch waren die zwischen 4 und 48 Stunden unter Verwendung des C-Blaufilters von Zeiss (4358 Å) gewonnenen Aufnahmen gut auswertbar<sup>2)</sup>. Wir haben sowohl den Zeiss'schen Drei-Prismen-Spektrograph nach FÖRSTERLING wie auch den G. H. Spektrograph nach STEINHEIL sowie die Beleuchtungskammer von Zeiss<sup>3)</sup> verwandt. Das Plattenmaterial war teils Agfa Isochrom, teils Agfa „Spektral Grün hart“. Die Ausmessung der Spektren geschah sowohl im kleinen Abbe'schen Komparator und mit Hilfe eines im hiesigen Institut entwickelten Spektren-Projektors<sup>4)</sup>. Die Spektren wurden photometriert mit dem kleinen Zeiss'schen Spektrallinienphotometer und teilweise mit dem großen registrierenden Instrument von Zeiss.

### 3.

Die Ergebnisse der Ramanaufnahmen sind in Tabelle 1 zusammen- und in Abb. 2 in üblicher Form dargestellt. Wie das

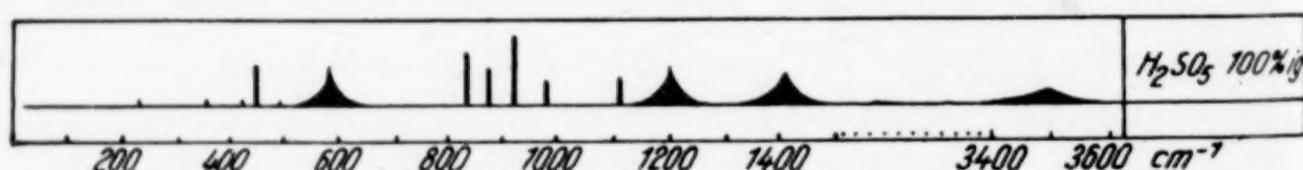


Abb. 2. Ramanspektrum der 100%igen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

<sup>1)</sup> Die Küvetten waren gegen die Luftfeuchtigkeit während der Belichtung durch eine mit Phosphorpentooxyd gefüllte Fritte gesichert, vgl. dazu A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **239** (1938), 333.

<sup>2)</sup> Ein vor der Küvette eingeschaltetes Filter mit einer 30%igen  $\text{NaNO}_2$ -Lösung nach R. ANANTAKRISHNAN, Proc. Indian Acad. Sci. **5** (1937), 76, 87, 200 erwies sich als wenig wirkungsvoll. Vgl. auch Current Sci. **5** (1936), 131; Nature **138** (1936), 803, 1036; C. S. VENKATESWARAN, Nature **140** (1937), 151.

<sup>3)</sup> Beschrieben bei J. DAMASCHUN, Z. physik. Chem. Abt. B **16** (1932), 81.

<sup>4)</sup> A. SIMON u. F. FEHÉR, Z. anorg. allg. Chem. **230** (1937), 308.

Tabelle 1  
100%ige  $\text{H}_2\text{SO}_5$ .  $\Delta\nu$  in  $\text{cm}^{-1}$

Lauf. Nr.		Lauf. Nr.	
1	(225)	9	923
2	(358)	10	988
3	(425)	11	1108
4	448	12	Bande 1166—1250
5	(493)		Maximum (1211)
6	Bande 541—632 (dreifach)	13	Bande 1372—1454
7	831		Maximum (1414)
8	872	14	Wasserbande 3420—3567

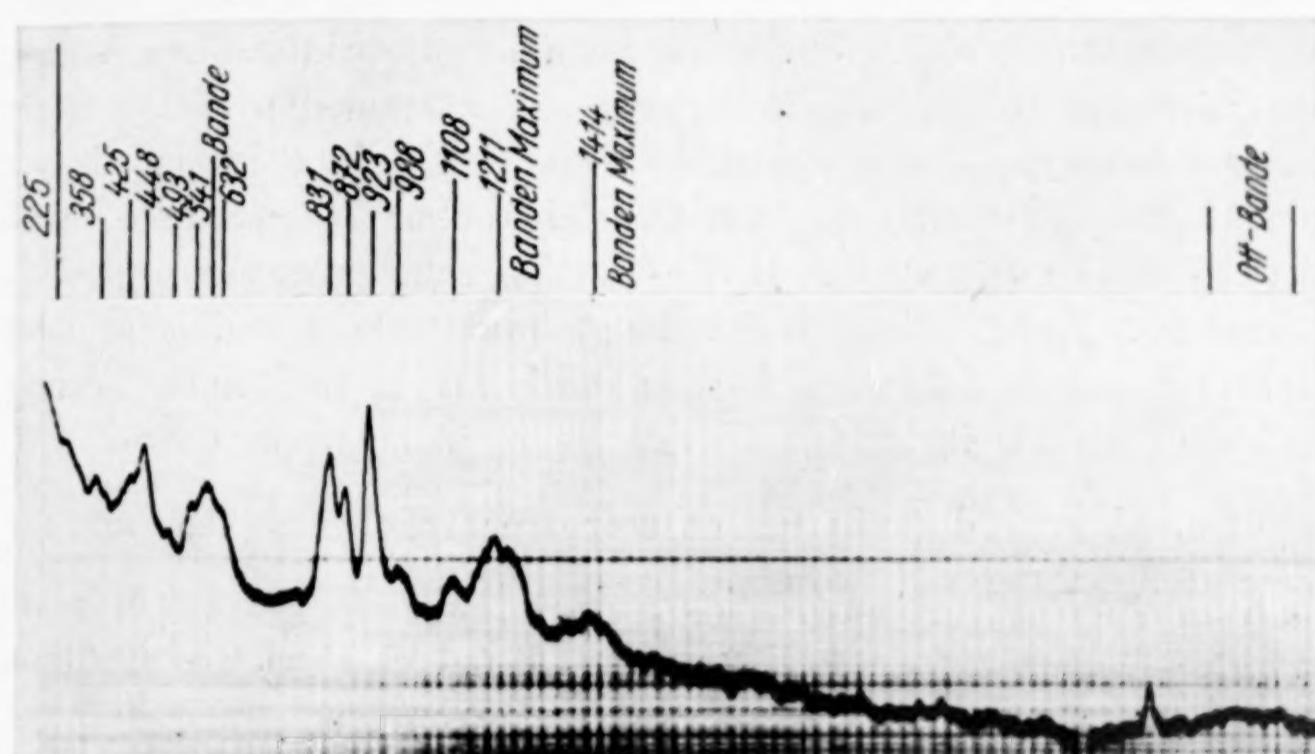


Abb. 3. Mikrophotogramm der wasserfreien  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_5$

Photogramm Abb. 3 deutlich erkennen läßt, besteht die Bande 541—632 aus drei diffusen Einzellinien, die im Komparator und Projektor zu einer Bande zusammenfließen. Mit bloßem Auge ist aber ebenso wie unter einem guten Mikroskop die dreifache Struktur der Bande einwandfrei zu erkennen. Bei der Bande 1160—1250  $\text{cm}^{-1}$  spricht das Photogramm für eine Doppelstruktur, die jedoch mit bloßem Auge und Mikroskop nicht nachweisbar ist.

#### 4.

Das Spektrum sei erstens nach der Richtung diskutiert, ob die wasserfreie CARO-Säure in der Pseudoform vorliegt und zweitens, ob die sonst angenommene Einbasischkeit der Säure darauf beruht, daß sie einen direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoff enthält, oder ob sie sich als schwache Säure nur wie eine einbasische Säure

verhält, weil das  $\text{HSO}_5^-$ -Ion schon in geringem Maße der Hydrolyse unterliegt.

Die Frage zu eins ist mit dem Auftreten der OH-Bande einwandfrei dahin zu beantworten, daß die wasserfreie CARO'sche Säure eine Pseudosäure mit homöopolar gebundenem Wasserstoff ist ( $\text{SO}_2 \cdot (\text{O} \cdot \text{OH} \cdot \text{OH})$ ). Zweitens ist im Ramanspektrum von einer S—H-Schwingung, die bei etwa  $2500 \text{ cm}^{-1}$  auftreten müßte, nichts zu erkennen. Das Molekül enthält also keinen direkt an Schwefel gebundenen Wasserstoff. Die Säure sollte also zweibasisch sein. Damit steht in Übereinstimmung, daß WILLSTÄTTER und HAUENSTEIN<sup>1)</sup> angeben, daß Salze vom Typus  $\text{Me}_2^+ \text{SO}_5^-$  nur in stark alkalischer Lösung einigermaßen beständig sind. Damit ist auch für die Sulfomonopersäure, dem Vertreter einer echten Peroxysäure, zum ersten Mal gezeigt, daß sie wasserfrei Pseudomoleküle bildet. Die hohe Linienzahl — von 18 möglichen sind 15 bzw. 16 Linien ohne Wasserbande realisiert — weist aus, daß das  $\text{H}_2\text{SO}_5^-$ -Molekül sehr unsymmetrisch aufgebaut ist. Symmetrieelemente, die Auswahlverbote bedingen, sind nicht vorhanden. Über den Aufbau der  $\text{H}_2\text{SO}_5^-$  in verdünnter Lösung und die Struktur ihrer Salze berichten wir demnächst.

Der Jahrhundertstiftung unserer Hochschule danken wir für die Bereitstellung von Mitteln.

<sup>1)</sup> R. WILLSTÄTTER u. E. HAUENSTEIN, Ber. dtsch. chem. Ges. **42** (1909), 1844; H. AHRLE, J. prakt. Chem. **79** (1909), 160. Allerdings haben R. WILLSTÄTTER u. E. HAUENSTEIN keine Analysen durchgeführt, sondern nur beobachtet, daß die  $\text{H}_2\text{SO}_5^-$  in stark alkalischer Lösung wesentlich beständiger ist als in verdünnt kaliumalkalischer.

**Dresden, Institut für anorganische und anorg.-techn. Chemie der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1939.

## Studien an Hydraten der Kobalt-, Nickel- und Kupfersulfate

Von A. SIMON und H. KNAUER

Mit 4 Abbildungen im Text

### I.

#### 1. Einleitung

In der Fähigkeit, An- oder Einlagerungsverbindungen mit anorganischen Substanzen zu bilden, kommt dem Wasser eine besondere Bedeutung zu. Der einzige Stoff, der ihm an Bindungsfähigkeit und Mannigfaltigkeit der Reaktionsprodukte nahezu gleich kommt — in letzter Hinsicht manchmal sogar übertrifft — ist das Ammoniak. Die Entstehung von Komplexverbindungen mit eingelagerten Neutralteilen beruht im allgemeinen auf der Festlegung eines frei beweglichen Dipols durch ein elektrisches Feld, das vom Zentralion ausgeht. Es ist ohne weiteres verständlich, daß die stärkste Polarisationswirkung durch hochgeladene kleinvolumige Kationen hervorgerufen wird, daß also diese gute Komplexbildner sein müssen. Solche Kationen finden sich besonders in der 8. Gruppe des periodischen Systems.

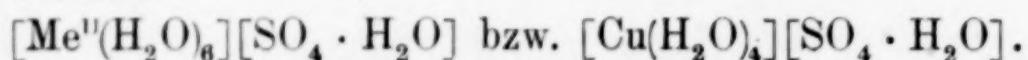
Die als Vitriole bekannten Hydrate der zweiwertigen Schwermetallsulfate kristallisieren alle mit einer ungeraden Zahl von Wassermolekülen in der Hauptsache 7 ( $Mn-$ ,  $Fe-$ ,  $Co-$ ,  $Ni-$ ,  $Zn-SO_4$ ). Nur das Kupfersulfat kristallisiert mit 5 Molen Wasser. Nun sind die Koordinationszahlen 5 und 7 außerordentlich selten und die Vorstellungen über den räumlichen Aufbau komplexer Ionen, die nach der Röntgenanalyse ihre komplexen Liganden nach regelmäßigen Raumgebilden (Tetraeder, Oktaeder) aufbauen, lassen die Annahme der Koordinationszahlen 7 und 5 als sehr unwahrscheinlich erscheinen. Berücksichtigt man nun, daß G. F. HÜTTIG<sup>1)</sup> und R. STRAUBEL<sup>2)</sup> zeigen konnten<sup>3)</sup>, daß dort, wo 5 Liganden des gleichen Radius um ein

<sup>1)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. 114 (1920), 24.

<sup>2)</sup> R. STRAUBEL, Z. anorg. allg. Chem. 142 (1925), 133.

<sup>3)</sup> Es ist hierbei die Annahme gemacht, daß das Zentralion und die Liganden starre Kugeln sind.

Zentralion bei allseitiger Berührung Platz haben, auch noch ein sechster Platz findet, so versteht man, daß auch bei den Vitriolen für die Zentralionen eine gerade Koordinationszahl angenommen, d. h. ein Wassermolekül dem  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ion zugeordnet wird. Man formuliert die Vitriole als:



Nun existieren außer diesen 5- bzw. 7-Hydraten der Vitriole fast durchweg die 6- bzw. 4-Hydrate, also Komplexe mit geraden Koordinationszahlen. Es entsteht also die Frage, ob auch in diesen 6- bzw. 4-Hydraten ein Molekül Wasser der Hydratation des  $\text{SO}_4^{2-}$ -Ions dient und das Zentralion hier eine ungerade Koordinationszahl hat.

Es sollte deshalb versucht werden, die Frage der Zuordnung des Wassers zum Kation und Anion zu klären und auch bei den 6-Hydraten zu untersuchen, ob ein Wasser sich in seiner Bindung von den übrigen unterscheidet. Dazu schien uns die von BILTZ und RAHLFS<sup>1)</sup> eingeführte Ammoniakextraktion geeignet, weil wir hofften, auf Grund der Verschiedenheit der Dipolmomente und der Polarisationsfähigkeit von Wasser und Ammoniak feinere Unterschiede in der Wasserbindung zu erkennen. Neben tensimetrischen Messungen an den Heptahydraten sollten die in der Literatur beschriebenen 2 Formen des Nickelsulfathexahydrats (monoklin und tetragonal) bezüglich der Wasserbindung näher studiert werden.

## 2. Literaturübersicht

Die ältere Literatur ist im GMELIN-KRAUT<sup>2)</sup> sowie im ABEGG<sup>3)</sup> zusammengestellt. Danach entsteht das Kobaltsulfatheptahydrat — als Mineral „Biberit“ genannt — durch Auskristallisierenlassen aus seiner gesättigten Lösung unterhalb 40° in karmoisinroten monoklinen Kristallen. Schon an der Luft verliert es Wasser<sup>4)</sup> und im trockenen Luftstrom wird ein Molekül Wasser bereits innerhalb 15 Stunden abgegeben. Es ist das verständlich, da sein Dampfdruck von verschiedenen Autoren bei 25° zu etwa 17 mm gefunden wurde<sup>5)</sup>.

<sup>1)</sup> W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 351; **172** (1928), 273; W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 292.

<sup>2)</sup> GMELIN-KRAUT's Handb. d. anorg. Chem. 7. Aufl., (1909), Bd. 5, Abt. 1, S. 65 ff., 234 ff., Verlag Chemie Berlin; GMELIN's Handb. d. anorg. Chem. 8. Aufl. (1932) Teil 58 [A] Lieferung 2, S. 324 ff., Verlag Chemie, Berlin.

<sup>3)</sup> R. ABEGG, Handb. d. anorg. Chem., Die Elemente der 8. Gruppe des periodischen Systems, 3. Teil, 4. Band (1934), S. 334 ff., Verlag S. Hirzel, Leipzig.

<sup>4)</sup> M. A. RAKUSIN u. D. A. BRODSKY, Z. angew. Chem. **40** (1927), 110, 836.

<sup>5)</sup> C. D. CARPENTIER u. E. T. JETTE, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 583; W. C. SCHUMB, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923), 342; A. P. ROSTKOWSKY, J. Russ. Phys. chem. Gazz. **62** (1930), 2061.

Oberhalb  $40,7^{\circ}$  kristallisiert aus einer gesättigten Lösung das rote glasartige monokline 6 Hydrat<sup>1)</sup> aus, welches sich auch aus dem Heptahydrat durch Verwittern an der Luft<sup>2)</sup> bildet<sup>3)</sup>.

Das Heptahydrat des Nickelsulfats, das in der Natur als „Mar-morit“ vorkommt, hat smaragdgrüne Farbe, rhombische Struktur und kristallisiert aus reinen Nickelsulfatlösungen bei  $15-20^{\circ}$  aus<sup>4)</sup>. G. WYROUOFF<sup>5)</sup> hält es für trimorph (rhombisch, monoklin und rhomboedrisch).

Aus dem Heptahydrat entsteht durch Verwittern bei  $20-30^{\circ}$ , schneller im Sonnenlicht<sup>6)</sup>, ein Hexahydrat, das auch aus stark sauren Lösungen kristallisiert<sup>7)</sup>. Es handelt sich um blaue tetragonale Kristalle ( $\alpha$ -6-Hydrat). Eine zweite  $\beta$ -Modifikation (grün, monoklin) kristallisiert aus  $50-70^{\circ}$  heißen Lösungen besonders schön, wenn die Lösung etwas Chlorid oder Salzsäure enthält<sup>8)</sup>. Bei gewöhnlicher Temperatur wird das  $\beta$ -6-Hydrat mit der Zeit undurchsichtig und nimmt dabei einen mehr bläulichen Farbton an<sup>9)</sup>.

Der Gleichgewichtsdruck Heptahydrat nach Hexahydrat ist von mehreren Forschern bestimmt worden. W. C. SCHUMB<sup>10)</sup> maß ihn mit Hilfe der BAXTER-LANSING'schen Gasstromsättigungsmethode zu 20,7 mm bei  $25^{\circ}$ , während E. WIEDEMANN<sup>11)</sup> 19,3 mm ermittelt hatte. Die Gleichgewichtstemperatur der Zersetzung stellten MATSUI und OGURI<sup>12)</sup> zu  $31,8^{\circ}$  fest. Weniger exakte Angaben stammen von M. A. RAKUSIN und D. A. BRODSKY<sup>13)</sup>, die mitteilen, daß bei gewöhnlicher Temperatur beim Liegenlassen an der Luft, im Luftstrom und über Schwefelsäure das Heptahydrat in das Hexahydrat übergeht, während letzteres über konzentrierter Schwefelsäure beständig ist.

<sup>1)</sup> I. KOPPEL u. H. WETZEL, Z. physik. Chem. **52** (1905), 396.

<sup>2)</sup> E. S. LARSEN u. M. L. GLENN, Amer. J. Sci. (Sill.) 4, **50** (1920), 225; G. L. CLARK u. A. K. QUICK u. W. D. HARKINS, J. Am. Chem. Soc. **42** (1921), 2483; E. BIRK u. W. BILTZ, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 125.

<sup>3)</sup> Die Literatur der niederen Hydrate ist hier nicht mit angeführt, weil wir zuerst nur das Hepta- und Hexahydrat bezüglich der Ammoniakextraktion studieren wollten. Löslichkeitsuntersuchungen des 7- usw. Hydrats, vgl. bei REYMOND-ROHMER, Compt. rend. **199** (1934), 641.

<sup>4)</sup> H. DUFET, Bull. soc. franç. Minéral. **11** (1889), 215.

<sup>5)</sup> G. WYROUOFF, Bull. soc. franç. Minéral. **12** (1898), 366.

<sup>6)</sup> E. MITSCHERLICH, Pogg. Ann. Chem. **11** (1827), 326; **12** (1828), 146.

<sup>7)</sup> O. COOPER u. I. PHILIPP, Pogg. Ann. Chem. **6** (1826), 193.

<sup>8)</sup> J. KOPPEL u. H. WETZEL, Z. physik. Chem. **52** (1905), 401.

<sup>9)</sup> F. M. G. JOHNSON u. B. D. STEELE, Proc. chem. Soc. Bud. **19** (1903), 275.

<sup>10)</sup> W. C. SCHUMB, J. Amer. chem. Soc. **45** (1923) 342-354.

<sup>11)</sup> E. WIEDEMANN, J. prakt. Chem. **9** (1874), 338.

<sup>12)</sup> M. MATSUI u. S. OGURI, Chem. Zbl. **1929** I, 1886.

<sup>13)</sup> M. A. RAKUSIN u. D. A. BRODSKY, Z. angew. Chem. **40** (1922), 110.

Ein Pentahydrat wird in der Literatur nirgends erwähnt. Ein Tetrahydraz ist in kleiner Menge von B. LOBRY DE BRUYN<sup>1)</sup> erhalten worden. Dagegen bestreitet I. N. PLAKSSIN<sup>2)</sup> die Existenz eines Tetrahydrates. Auch NATALIE DEMASSIEUX und BASILE FEDEROFF<sup>3)</sup> finden das Tetrahydraz beim Abbau des Heptahydrates nicht. Nach Untersuchungen von A. W. BABAJEWA und E. J. DANILUSCHKINA<sup>4)</sup> existiert ein stabiles und metastabiles Tetrahydraz. Das letztere kann I. A. ADDLESTONE<sup>5)</sup> bestätigen, der eine 0°- und 25°-Isotherme des Systems  $\text{NiSO}_4/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$  aufnahm.

Neuere Röntgenuntersuchungen liegen vor von F. HAMMEL<sup>6)</sup>. Er findet ein monoklines Kobaltsulfatheptahydrat, ein rhombisches Nickelsulfatheptahydrat, ein monoklines Kobaltsulfathexahydrat und ein monoklines und tetragonales Nickelsulfathexahydrat. Jedoch sind keine Angaben über Kristallklasse und den Aufbau der Elementarzelle angegeben. Untersuchungen von BEEVERS und LIPSON<sup>7)</sup> am tetragonalen Nickelsulfathexahydrat ergeben jedoch für die hier interessierende Lage der Wassermoleküle einen oktaedrischen Aufbau der  $[\text{Ni}(\text{H}_2\text{O})_6]$ -Gruppen und für das Kupfervitriol<sup>8)</sup> eine Elementarzelle bei der 2 Kupferatome von 2 nicht äquivalenten Oktaedern umgeben sind, die aus je 4 Wasser- und je 2 Sauerstoffatomen gebildet werden. Das fünfte Wassermolekül sitzt zwischen 2 Sauerstoffatomen von zwei verschiedenen Sulfatgruppen und 2 Wassermolekülen von 2 verschiedenen soeben beschriebenen Oktaedern. Zu erwähnen ist in diesem Zusammenhang dann schließlich noch eine Arbeit von G. F. HÜTTIG<sup>9)</sup>, der auf Grund von reaktionskinetischen Überlegungen bei den Messungen des Entwässerungsvorganges bei verschiedenen hergestellten Kupfervitriolen zu der Auffassung kommt,

<sup>1)</sup> C. A. LOBRY DE BRUYN, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **22** (1903), 412.

<sup>2)</sup> I. N. PLAKSSIN, Chem. Zbl. **1937** I, 3935.

<sup>3)</sup> NATALIE DEMASSIEUX u. BASILE FEDEROFF, Compt. rend. **206** (1938), 1649.

<sup>4)</sup> A. W. BABAJEWA u. E. J. DANILUSCHKINA, Chem. Zbl. **1934** I, 2329.

<sup>5)</sup> I. A. ADDLESTONE, J. physik. Chem. **42** (1938), 437; vgl. auch C. MONTEMARTINI u. L. LOSANA, L'Industria Chimica **4** (1929), 199; REYMOND ROHMER, Compt. rend. **201** (1935), 672.

<sup>6)</sup> F. HAMMEL, Ann. Chim. [11] **11** (1939), 247 über Chem. Zbl. **1939** II, 1002.

<sup>7)</sup> C. A. BEEVERS u. H. LIPSON, Chem. Zbl. **1933** I, 1082; Z. Kryst. [A] **83** (1932), 123.

<sup>8)</sup> C. A. BEEVERS u. H. LIPSON, Nature [London] **133** (1934), 315; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **146** (1934), 570.

<sup>9)</sup> ST. ŠKRAMOVSKÝ, R. FÖRSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. Abt. B **25** (1934), 1.

daß der Kupfersulfatpentahydrat-Kristall aus je 2 Molekülen als Bausteinen aufgebaut ist, bei denen 4- bzw. 8-Wasser dem Kupferion zugeordnet werden.

## II. Experimenteller Teil

### 1. Analytische Methoden

Als Ausgangsmaterialien dienten die höchsten Nickel-, Kobalt- und Kupfersulfat-Hydrate (p. a. Merck), die bei gestörter Kristallisation mehrmals umkristallisiert wurden. Sie erwiesen sich frei von Kobalt und Eisen bzw. Nickel und Eisen. Die Wasserbestimmung wurde durchgeführt a) für Kobaltsulfathydrat durch direkte Wägung des thermisch ausgetriebenen Wassers im Chlorkalziumapparat<sup>1)</sup>, b) bei den Nickelsulfat- und Kupfersulfathydraten durch Bestimmung des Nickels und des Kupfers (elektrolytisch bzw. als Dimethylglyoximnickel) und des Sulfats als Bariumsulfat und Berechnung des Wassers aus der Differenz gegen die Einwaage<sup>2)</sup>. Danach ergeben sich für unsere Ausgangsprodukte folgende Zusammensetzungen:

(Die Werte sind Mittelungen aus mehreren Bestimmungen)

Kobaltvitriol:  $\text{CoSO}_4 \cdot 7,31 \text{ H}_2\text{O}$

Nickelvitriol:  $\text{NiSO}_4 \cdot 7,03 \text{ H}_2\text{O}$

Kupfervitriol:  $\text{CuSO}_4 \cdot 5,06 \text{ H}_2\text{O}$ .

Bei den Produkten der Ammoniak-Extraktion mußte außer Wasser auch das Ammoniak bestimmt werden.

Beim Kobalt- und Kupfersulfat wurde das letztere azidimetrisch nach Austreiben des Ammoniaks mit Lauge und Auffangen in Schwefelsäure gemessen und die Summe von Ammoniak und Wasser nach TREADWELL<sup>3)</sup> durch Zurückwägen des Vitriolrückstandes bestimmt. Zur Kontrolle wurde der Rückstand gelegentlich ebenfalls analysiert. Es zeigte sich jedoch, daß bei obigem Verfahren kein Schwefelsäureanhydrid abgegeben wurde. Bei den Nickelvitriol-Extraktionsprodukten erwies es sich aus den gleichen Gründen, wie oben bei der Wasserbestimmung des Nickelvitriols beschrieben, als vorteilhafter, außer einer Ammoniak-Bestimmung auch eine Nickel-

<sup>1)</sup> Das Verbrennungsrohr war nach der Substanz noch mit Bleichromat beschickt, um eventuell entstehendes Schwefelsäureanhydrid zurückzuhalten.

<sup>2)</sup> Die einfache thermische Entwässerung erwies sich bei den Nickel- und Kupfersulfathydraten als nicht gangbar. Die Hydrate des Nickelsulfats zerfallen erst bei verhältnismäßig hoher Temperatur und dekrepitieren sehr leicht. Sie verspritzen dabei nach Stellen, wo nicht die nötige Temperatur zu ihrer Entwässerung herrscht.

<sup>3)</sup> F. P. TREADWELL, Kurzes Lehrbuch der analyt. Chemie, II, S. 117.

(elektrolytisch) und eine Sulfatbestimmung durchzuführen, und aus diesen Werten in Verbindung mit der Einwaage die Menge des vorhandenen Wassers zu berechnen.

## 2. Die Herstellung der Hexahydrate

a) Darstellung des Kobaltsulfathexahydrats. Da in der Literatur<sup>1)</sup> die Darstellung von Kobaltsulfhydraten mehrfach als

durch bloßes Entwässern im Exsikkator über Schwefelsäure als möglich beschrieben ist, wurde zunächst die Herstellung des Kobaltsulfathexahydrats nach dieser Methode versucht. Das Ergebnis zeigt Abb. 1. Man sieht,

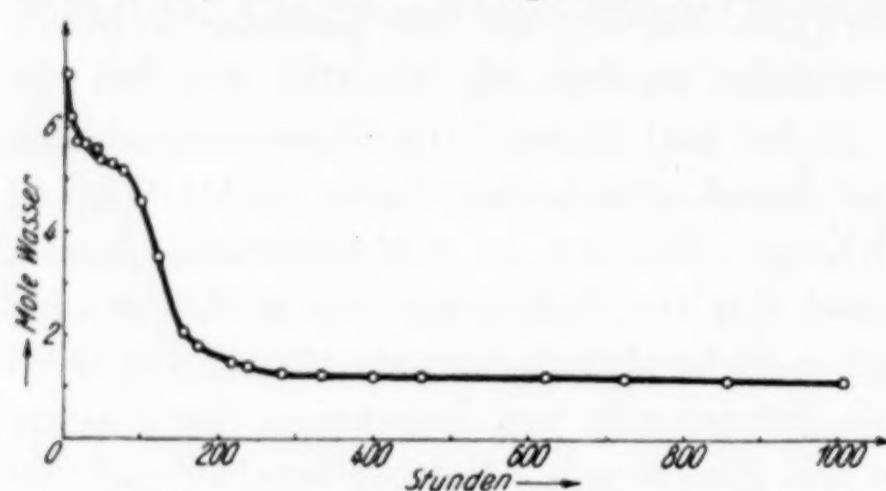


Abb. 1. Entwässerung des  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  über  $\text{H}_2\text{SO}_4$  im Exsikkator

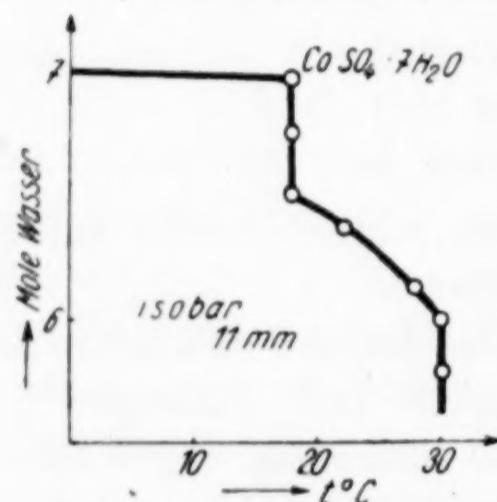


Abb. 2. Abbaudiagramm des  $\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$  (tensimetrisch isobar)

Temperatur nach jeder steigern, um wieder 11 mm zu erhalten (vgl. Abb. 2). Aus der Gewichtszunahme des Absorptionsgefäßes für Wasser und der eudiometrisch bestimmten Wasserdampfmenge errechnete sich für den

<sup>1)</sup> Z. B. E. S. LARSEN u. M. L. GLENN, Amer. J. Sci. **50** (1920), 228; G. L. CLARK, A. K. QUICK u. W. D. HARKINS, J. Amer. chem. Soc. **42** (1921), 2483.

<sup>2)</sup> Der Knick bei 5,5 Molen  $\text{H}_2\text{O}$  im Bodenkörper röhrt davon her, daß hier die  $\text{H}_2\text{SO}_4$  erneuert wurde.

<sup>3)</sup> G. F. HÜTTIG, Z. anorg. allg. Chem. **114** (1920), 161; **118** (1921), 81; **121** (1922), 245; **122** (1922), 42; **126** (1923), 168; A. SIMON u. R. GLAUNER, Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929), 177.

Abbaurückstand die Zusammensetzung  $\text{CoSO}_4 \cdot 5,99 \text{ H}_2\text{O}$ . Die direkte Wasserbestimmung im Rückstand ergab 6,00 Mole Wasser. Für ein direkt durch Auskristallisieren aus seiner wäßrigen Lösung bei  $42^\circ \text{C}$  gewonnenes Hexahydrat fanden wir im Mittel die Zusammensetzung  $\text{CoSO}_4 \cdot 6,06 \text{ H}_2\text{O}$ .

Die in Abb. 2 wiedergegebene Abbaukurve spricht für die Existenz eines 6,5-Hydrats und eine Mischkristallbildung zwischen 6,5- und 6-Hydrat.

b) Die Herstellung des tetragonalen Nickelsulfat-Hexahydrates. Hier führt die Exsikkatorentwässerung über Schwefelsäure zum Ziel, da sich die Wasserabgabe beim Hexahydrat sehr verzögert<sup>1)</sup>. Es hat grünlich-gelbe Farbe. Unser Produkt wies nach der Analyse (Mittelwert) die Zusammensetzung  $\text{NiSO}_4 \cdot 6,01 \text{ H}_2\text{O}$  auf.

c) Darstellung des monoklinen Nickelsulfat-Hexahydrates. Dieses Hydrat wurde durch gestörte Kristallisation aus einer konzentrierten, neutralen wäßrigen Lösung von Heptahydrat bei  $45^\circ \text{C}$  hergestellt. Es hat rein grüne Farbe. Nach der Analyse hatte unser Produkt die Zusammensetzung  $\text{NiSO}_4 \cdot 6,1 \text{ H}_2\text{O}$ .

### 3. Die Ammoniak-Extraktion der Hexahydrate von Nickel und Kobalt und des Pentahydrates des Kupfers<sup>2)</sup>

Wie eingangs bemerkt fanden W. BILTZ und E. RAHLFS<sup>3)</sup>, daß die Entwässerung mittels flüssigem Ammoniak häufig Rückschlüsse auf die Bindungsart des Wassers in Hydraten gestattet. So konnte E. GRUNER<sup>4)</sup> z. B. zeigen, daß in den Hydrations-Permutiten nur das koordinativ gebundene Wasser durch flüssiges Ammoniak ersetzt wird. Auch bei den Heptahydraten der Vitriole<sup>5)</sup> und dem Kupfersulfatpentahydrat<sup>6)</sup> waren nur 6 bzw. 4 Mole Wasser durch Ammoniak zu verdrängen, während das siebente bzw. fünfte Mol Wasser im Bodenkörper verblieb. Bei der Extraktion der im folgenden be-

<sup>1)</sup> Sie kommt jedoch nicht zum Stillstand, wie wir uns durch hier nicht näher interessierende Versuche überzeugten.

<sup>2)</sup> G. KUHNERT, Staatsarbeit Dresden 1935.

<sup>3)</sup> W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 351; **172** (1928), 273; W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 292.

<sup>4)</sup> E. GRUNER u. E. HIRSCH, Z. anorg. allg. Chem. **204** (1932), 321; **211** (1933), 385.

<sup>5)</sup> Die Ammoniakextraktion der Heptahydrate führte E. GRUNER im hiesigen Institut durch.

<sup>6)</sup> G. KUHNERT, Staatsarbeit Dresden 1935.

schriebenen Hexahydrate benutzten wir eine von H. SCHULZ<sup>1)</sup> gebaute Vakuum-Fritten-Apparatur. Das verwandte Ammoniak war über Natronkalk und Natrium absolut wasserfrei gemacht worden. Die Extraktion wurde als beendet angesehen, wenn frisch auf die Hydrate kondensiertes Ammoniak nach mehrtägiger Einwirkung sich als wasserfrei erwies. Das Hexahydrat des Kobaltsulfats färbte sich bei der Extraktion sehr bald dunkelrot bis violett, das des Nickelsulfats lichtblau, während das Kupfervitriol tiefblau-violette Farbe annahm<sup>2)</sup>.

Die Ergebnisse der Analysen der nach der Extraktion vorliegenden Bodenkörper zeigt Tabelle 1.

Tabelle 1

Salz	Darstellung	NH <sub>3</sub> -Geh. %	Theorie für [Me(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O] u. [Me(NH <sub>3</sub> ) <sub>4</sub> ] [SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O]		Mole MeSO <sub>4</sub>	Theorie für [Me(NH <sub>3</sub> ) <sub>6</sub> ] [SO <sub>4</sub> ·H <sub>2</sub> O]	Wasser Diff. von 100	Theo- rie Mole
			%	%				
CoSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Kristallisat. bei 42°	37,05	37,15	5,98	56,30	56,32	6,65	1,02
	tensim. Abbau	37,82		6,11	56,11		6,07	
NiSO <sub>4</sub> ·6H <sub>2</sub> O	Kristallisat. bei 43°	37,61	37,17	6,07	55,90	56,28	6,50	0,99
	Entw. im Exsikkator	37,95		6,13	56,08		6,33	
CuSO <sub>4</sub> ·5H <sub>2</sub> O <sup>3)</sup>		27,40	27,68	3,96				

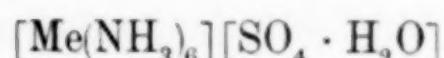
Daraus geht hervor, daß auch bei den Hexahydraten des Nickel- und Kobaltsulfats und beim Pentahydrat des Kupfersulfats ein Molekül Wasser anders gebunden ist, als die übrigen 6 bzw. 4. Im Falle der Hexahydrate entstehen bei der Ammoniak-Extraktion Hexamminmonohydrate und beim Kupfervitriol bildet sich ein Tetramminmonohydrat. Man erhält also stets, ob man von den höchsten

<sup>1)</sup> H. SCHULZ, Diplomarbeit Dresden 1930, nähere Beschreibung vgl. auch bei H. KNAUER, Diplomarbeit Dresden 1937.

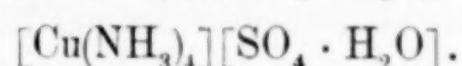
<sup>2)</sup> Beim Kupfervitriol löste sich ein Teil des Bodenkörpers bei der ersten Extraktion und verstopfte die Fritte teilweise. Jedoch war schon der zweite Extrakt farblos.

<sup>3)</sup> Hier ist nur das Ammoniak bestimmt und ein Wassergehalt des Bodenkörpers qualitativ nachgewiesen worden.

Hydraten (7 bzw. 5) oder von den Hexahydraten ausgeht, die gleichen Produkte, nämlich



bzw.



#### 4. Tensimetrische Versuche an den Nickelsulfathydraten

Eingesetzt wurden bei den Tensimeter-Versuchen das Nickel-sulfatheptahydrat und die beiden Hexahydrate. Geht man vom tetragonalen Hexahydrat aus, so ist die Abbaukurve identisch mit der des Hexahydrates, das man im Zuge des Abbaus des Heptahydrats erhält. Die Abb. 3 weist aus, daß außer dem Hepta ein Hexa- und ein Tetrahydrat beständig sind. Weiter ist der Abbau von uns aus äußerer Gründen nicht verfolgt worden<sup>1)</sup>.

An dieser Stelle mag der folgenden Beobachtung Erwähnung getan werden, die für die Art des Wiederaufbaus von Hydraten wie für tensimetrische Arbeiten allgemein von Interesse ist<sup>2)</sup>. Wurde durch ungewolltes Ansteigen der Temperatur über Nacht der gewählte Gleichgewichtsdruck beim isobaren Abbau überschritten, so brachten wir den die Gasphase bildenden Körper durch Kühlen des Reaktionsgefäßes zur Wiederaufnahme durch den Bodenkörper. Erwärmte man jetzt das Reaktionsgefäß kurz nach der Wiederaufnahme, so stellt sich der Gleichgewichtsdruck (z. B. 11 mm) schon bei einer wesentlich niederen Temperatur ein. Wartet man jedoch mehrere Stunden bzw. Tage nach der Kondensation, so erreicht man den Gleichgewichtsdruck erst wieder bei der früher bestimmten höheren Temperatur. Wir erklären das damit, daß bei der Wiederaufnahme z. B. von Wasser im Bodenkörper an der Oberfläche die höchsten Hydrate (hier Heptahydrate) entstehen, die erst im Laufe von längeren

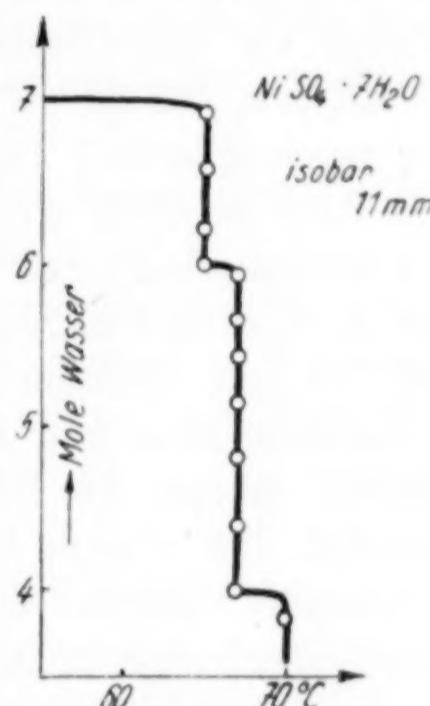


Abb. 3. Abbaudiagramm  
des  $\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$   
(tensimetrisch isobar)

<sup>1)</sup> Die Einstellungen der Gleichgewichte für 11 mm isobar beanspruchten vom Hexahydrat ab meist Wochen.

<sup>2)</sup> Die gleichen Beobachtungen wurden von A. SIMON u. R. GLAUNER, Z. anorg. allg. Chem. **178** (1929), 177; A. SIMON u. H. KIMMERLE, Z. anorg. allg. Chem. **202** (1931), 385; an den Systemen Metallhalogenid-Amin gemacht; A. SIMON u. J. HUTER, unveröffentlicht. Dissertation Dresden 1934.

Zeiten mit den wasserärmeren Abbauprodukten im Inneren des Bodenkörpers einen einheitlichen Bodenkörper zurückbilden (mit niederm Dampfdruck). Man mißt infolgedessen bei raschem Wiedererhitzen nach der Kondensation den Dampfdruck höherer Hydrate<sup>1)</sup>.

Wie Abb. 3 zeigt, läßt sich das Nickelvitriol bei 65° C isobar bei 11 mm in das tetragonale Hexahydrat abbauen, wobei letzteres bei 67° unter 11 mm Druck in das Tetrahydrat übergeht. Das monokline Hexahydrat ist kein faßbares Glied in den Zwischenstufen der thermischen Zersetzung des Heptahydrates. Es wurde deshalb für sich dem isobaren Abbau unterworfen. Merkwürdigerweise erhielten wir bei diesem, als metastabil beschriebenem monoklinen Hexahydrat bei 67° C einen Wasserdampfdruck von nur 7,1 mm, der tagelang (etwa 7 Tage) konstant blieb. Ohne ersichtlichen Grund trat dann plötzlich ein spontaner Zerfall ein, der von einer größeren Wasserdampfkondensation im Tensimeter begleitet war. Die mehrmalige Wiederholung dieser Versuche zeigte uns, daß die Inkubationszeit bis zur spontanen Zersetzung zwischen Tagen und Stunden schwanken kann und häufig der plötzliche Zerfall überhaupt nicht eintritt, sondern der Druck von 7,1 mm langsam bei 66° auf 11 mm ansteigt. In diesem Falle läßt sich der Abbau bei 67° bis zum Tetrahydrat normal weiter führen. Nun soll sich das monokline Hexahydrat nach B. D. STEELE und F. M. G. JOHNSSON<sup>2)</sup> bei 53,5° in das stabilere tetragonale umwandeln. Wir versuchten deshalb das monokline Hexahydrat unterhalb dieser Temperatur bei 48° isobar abzubauen. Der Gleichgewichtsdruck war bei 48° 2 mm und stellte sich erst im Verlauf von Tagen allmählich ein. Eine Röntgenaufnahme des Bodenkörpers, die wir nach mehrwöchentlicher Durchführung des Abbaus bei 48° C machten, zeigte uns die Umwandlung des monoklinen in das tetragonale Hexahydrat, so daß der Abbau abgebrochen wurde. Die Angaben von STEELE und JOHNSSON müssen also dahin abgeändert werden, daß die Umwandlung des monoklinen (vgl. die Ergebnisse im folgenden Abschnitt) in das tetragonale Hexahydrat auch bei niederer Temperatur als 53,5° erfolgt.

Wie man weiter sieht, kann das monokline Hexahydrat unter den von uns angewandten Bedingungen entweder in das stabilere tetragonale Hydrat übergehen oder spontan zerfallen. Die Be-

<sup>1)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen von V. KOHLSCHÜTTER, Z. physik. Chem. Bodenstein Festband (1931), 49; Helv. chim. Acta **13** (1930), 978.

<sup>2)</sup> B. D. STEELE u. F. M. G. JOHNSSON, Proc. chem. Soc. **19** (1903), 275; J. chem. Soc. **85** (1904), 113.

dingungen, den Vorgang in die eine oder andere Richtung zu steuern, haben wir nicht festlegen können.

Nach den Untersuchungen von HÜTTIG<sup>1)</sup> am Kupfervitriol wird der Zerfall dieses Pentahydrates durch Zusatz von Tri- oder Monohydrat<sup>2)</sup> sehr beschleunigt, ebenso wie ein Mangel an Trihydratkeimen den Beginn des thermischen Zerfalls außerordentlich verzögern kann. Nach diesem Autor enthalten die aus Schwefelsäure gewonnenen Hydrate sowohl Keime des Tri- wie Monohydrats und zeigen deshalb eine höhere Entwässerungsgeschwindigkeit als unter vergleichbaren Bedingungen aus Wasser gewonnene, während die aus alkoholischer Lösung synthetisierten beim Abbau sogar die Trihydratstufe überspringen, so daß ein solches Pentahydrat sofort ins Monohydrat zerfällt.

Ähnliche Verhältnisse könnten auch bei den Nickelsulfathydraten vorliegen. Wir unterwarfen deshalb neben schon älteren Präparaten auch ganz frisch bereitete, die kaum Keime ausgebildet haben konnten, dem Abbau. Jedoch konnten wir keinen Unterschied im Verhalten gegenüber den älteren Präparaten feststellen. Stets wandelten sich einige ins tetragonale Hexahydrat um, während andere spontan zerfielen, nachdem sie manchmal Tage, manchmal Stunden bei etwa 66° unverändert im Tensimeter gestanden hatten.

Um neben den tensimetrischen Messungen die Bodenkörper jeweils zugleich auf ihre Struktur röntgenographisch untersuchen zu können, wurde ein frisch bereitetes monoklines Hexahydrat in 2 gleichen Einwaagen in 2 Tensimetern gleichen Rauminhaltes in ein und demselben Thermostaten zwei getrennten Abbauten unterworfen, wobei der eine den Dampfdruckmessungen, der andere der Entnahme zur Röntgenanalyse dienen sollte. Hierbei stellte sich in beiden Tensimetern bei 67° zuerst ein Druck von 7,1 mm ein, der längere Zeit (über Nacht) konstant blieb. In dem einen Tensimeter stieg der Druck im Laufe des nächsten Tages weiter über 11 mm hinaus an, während einige Stunden später in dem anderen Tensimeter der spontane Zerfall mit Wasserkondensation einsetzte. Bei Erniedrigung der Temperatur auf 66° stellte sich im ersten Tensimeter der Gleichgewichtsdruck des tetragonalen Hexahydrates (11 mm) ein, während der Zerfall im zweiten weiter ging, bis noch 4 Mole Wasser im Bodenkörper vorlagen.

<sup>1)</sup> ST. ŠKRAMOVSKÝ, R. FORSTER u. G. F. HÜTTIG, Z. physik. Chem. Abt. B 25 (1934), 16ff.

<sup>2)</sup> Frisch bereitetes Tri- oder Monohydrat wirkt besser, als gealtertes.

Die Erklärung für dieses abweichende Verhalten desselben Präparates unter gleichen Bedingungen dürfte wie beim Kupfersulfat-Pentahydrat im folgenden liegen. Wahrscheinlich enthält das frisch hergestellte monokline Hexahydrat gelegentlich zufällig Keime eines tetragonalen Hexahydrates. Sind solche Keime vorhanden, so begünstigen diese (vor allem bei der erhöhten Temperatur von 67°) die Umlagerung in das tetragonale Hexahydrat, welches bei dieser Temperatur anschließend normal bei 11 mm zerfällt und zu einem 4-Hydrat abgebaut wird. Fehlen diese Keime und bilden sie sich auch während des Erwärmens auf 67° nicht, so wird zuerst die schon früher von uns<sup>1)</sup> und auch anderen Forschern<sup>2)</sup> beobachtete Verzögerung des Zerfalls des Hydrates eintreten. Ob diese Verzögerung ihren Grund in einer gitterfremden Passivierungsschicht nach KOHLSCHÜTTER<sup>3)</sup> hat oder auf die höhere Stabilität intakter Gitter mit ungestörten Oberflächen zurückzuführen ist, läßt sich hier nicht entscheiden. Jedenfalls scheint beim Fehlen von tetragonalen Hexahydrat-Keimen der spontane Zerfall von einer Störungsstelle in der Oberfläche oder im Gitter, oder auch von einem zufällig entstandenen Tetrathydratkeim auszugehen, der bei dem weit über seine Gleichgewichtstemperatur für 11 mm erhitzten monoklinen Hydrat nun mit sehr großer Geschwindigkeit weitergeht. Mit diesen Vorstellungen würden die merkwürdigen experimentellen Befunde verständlich. Weiteren Aufschluß brachten dann noch die Röntgenaufnahmen.

### 5. Röntgenographische Beobachtungen

Überraschend war hier zuerst die Feststellung, daß das S. 379 beschriebene Nickel-Heptahydrat, welches nach der Literatur<sup>4)</sup> rhombisch kristallisiert, ein dem monoklinen Hexahydrat identisches

<sup>1)</sup> Vgl. z. B. A. SIMON, Z. anorg. allg. Chem. **232** (1937), 369; A. SIMON u. E. THALER, Z. anorg. allg. Chem. **161** (1927), 113; **165** (1927), 31; Kolloid-Z. **46** (1928), 161.

<sup>2)</sup> Vgl. U. DAMMER, Handb. Bd. II, 2, S. 699; Ber. dtsch. chem. Ges. **50** (1917), 1088; J. LANGMUIR, J. Amer. chem. Soc. **38** (1916), 2263; G. M. SCHWAB u. E. PIETSCH, Z. physik. Chem. Abt. B **5** (1929), 1; Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **35** (1925), 573.

<sup>3)</sup> V. KOHLSCHÜTTER u. MAX LÜTHI, Helv. chim. Acta **13** (1930), 985; V. KOHLSCHÜTTER u. K. EGG, Helv. chim. Acta **8** (1920), 703; V. KOHLSCHÜTTER u. H. NITSCHMANN, Z. physik. Chem. Bodenstein-Festband (1931), 496; B. TOPLEY u. J. HUME, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **120** (1928), 211; E. M. CROWTHER u. J. R. H. COUTTS, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **106** (1924), 215.

<sup>4)</sup> Z. B. H. DUFET, Bull. Soc. franç. Minéral. **11** (1889), 215.

Gitter aufwies. (Abb. 4a). Nun hatten A. SIMON und O. FISCHER<sup>1)</sup> festgestellt, daß beim intensiven Verreiben von BONSDORFF'schen Hydrargillit (selbst unter Wasser) eine teilweise Entwässerung dieses Trihydrates eintritt. Da wir die Präparate für die Röntgenaufnahmen vorher stets verrieben, bestand auch bei den Nickelsulfathydraten die Möglichkeit einer teilweisen Entwässerung. Die nähere Untersuchung ergab, daß nur unverriebenes oder grob zerstoßenes Nickel-vitriol einen Wassergehalt von 7 Molen aufwies. Präparate, die z. B. 5 Minuten lang pulverisiert waren, hatten nach der Analyse die Zusammensetzung  $\text{NiSO}_4 \cdot 6,3 \text{ H}_2\text{O}$ . Die Röntgendiagramme solcher Präparate wiesen nur die Linien des monoklinen Hexahydrates auf, so daß die über 6 Mole hinaus vorhandenen 0,3 Mole Wasser dem Gitter nicht mehr angehören, sondern adhäriert vorhanden sein dürften. Dieser Befund, den wir durch wiederholte Versuche sicherstellten, ist deswegen sehr interessant, weil hier das instabile monokline Hexahydrat als erstes Abbauprodukt des Heptahydrates auftritt. Daß es beim tensimetrischen Abbau nicht gefaßt wird, liegt wahrscheinlich daran, daß die sich dabei über lange Zeiträume bei erhöhter Temperatur vollziehende Entwässerung dem primär entstehenden monoklinen Hexahydrat genügend Zeit zur Umwandlung ins stabile tetragonale Hexahydrat läßt und sich ersteres im Bodenkörper deshalb nicht anreichert, während bei der kurzen noch dazu intermiettierenden Einwirkung beim Verreiben des Heptahydrats die Bedingungen zur Umlagerung nicht gegeben sind. Das intensive Zerreiben von Nickelsulfatheptahydrat ist zugleich eine neue, bequeme Darstellung für das monokline Hexahydrat.

Die Röntgenaufnahmen weisen aus, daß im Abbau, wie auch bei der Entwässerung des Vitriols über Schwefelsäure, stets das stabile tetragonale Hexahydrat entsteht (Abb. 4c). Frisch, durch

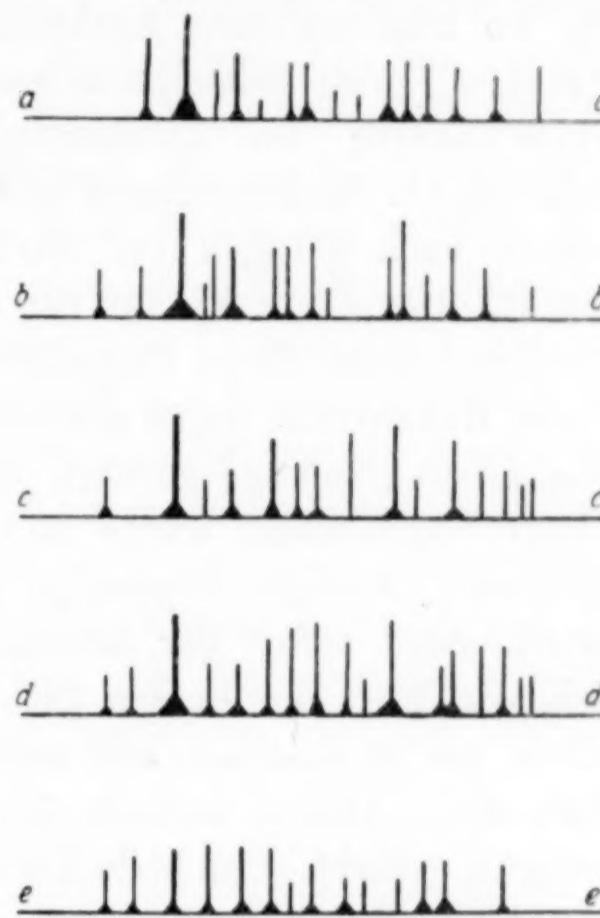


Abb. 4. Röntgenogramme  
der Nickelsulfathydrate

<sup>1)</sup> A. SIMON u. O. FISCHER, Z. anorg. allg. Chem. 185 (1929), 101.

Auskristallisation bei  $45^{\circ}$  aus der wäßrigen Lösung hergestellte Präparate zeigen das Linienmuster des monoklinen Hexahydrats (Abb. 4 a), während dieselben Produkte 4 Wochen später (bei Zimmertemperatur aufbewahrt) die restlose Umlagerung ins tetragonale Salz (Abb. 4 c) erkennen lassen (vgl. dazu S. 384, STEELE und JOHNSSON). Diese Umlagerung des monoklinen ins tetragonale Hexahydrat vollzieht sich um so rascher, je kleinkristalliner das Ausgangsmaterial ist. So zeigt ein beim Auskristallisieren aus seiner Lösung bei  $45^{\circ}$  erzeugtes, grob kristallines monoklines Hexahydrat nach 8 tägiger Aufbewahrung bei Zimmertemperatur noch monokline Struktur, während ein feinkristallines oder gepulvertes monoklines Hexahydrat bereits nach 3 Tagen ins tetragonale umgelagert war. Besonders deutlich wird dieser Einfluß der Kristallgröße beim folgenden Versuch. Die Herstellung dieses Präparates geschah, wie allgemein beim monoklinen Hexahydrat, durch gestörte Kristallisation. Hier wurde speziell eine Lösung solange gerührt, bis die ersten Kristallnebel auftraten. Dieser Niederschlag wurde so schnell wie möglich auf einer vorbereiteten Nutsche abgesaugt, auf dem Tonteller getrocknet und anschließend sofort der Röntgenaufnahme zugeführt. Dabei zeigte sich, daß trotz der kurzen Zeit seit der Herstellung bereits ein Gemisch von monoklinem und tetragonalem Hexahydrat entstanden war (Abb. 4 b). Dieses äußerst feine Kristallpulver war nur schwach hellgrün gefärbt. Das beim Verreiben des Heptahydrates entstehende monokline Hexahydrat lagert sich im übrigen genau so wie das durch Kristallisation bei  $45^{\circ}$  erhaltene ins tetragonale um. Was nun die Abbauprodukte anbetrifft, die beim spontanen Zerfall<sup>1)</sup> des monoklinen Hexahydrats entstehen, so lassen ihre Röntgenaufnahmen (Abb. 4 d) neben tetragonalem Hexahydrat ein neues Gitter erkennen, welches identisch ist mit demjenigen, welches wir für das in normalem tensimetrischem Abbau gewonnene Tetrahydrat feststellten (Abb. 4 e). Das bedeutet also, daß beim Spontanzerfall des monoklinen Hexahydrats ein Teil desselben sich ins tetragonale Hexahydrat umwandelt, während der Rest zum Tetrahydrat abgebaut wird.

### III. Diskussion der Ergebnisse

Die Vitriolbildner — Manganide — [die Elemente der Ordnungszahl 25—30 (von Mn—Zn)] nehmen im periodischen System der Elemente insofern eine Sonderstellung ein, als die bei ihnen in der

<sup>1)</sup> Es wurden hier Produkte untersucht, die sofort nach dem Einsatz des „Spontanzerfalls“ vorlagen, die also noch nicht 2 Mol Wasser abgegeben hatten.

Auffüllung begriffene 3d-Schale Veranlassung zur überwiegenden Zweiwertigkeit gibt, gegenüber der vorherrschenden Höherwertigkeit bei den vorangehenden Elementen 19—24 (K—Cr). Auf die sich für das Mangan ergebende Zwitterstellung wird später nach Untersuchung der gesamten Vitriole näher einzugehen sein. Für das Verständnis der steigenden Stabilität der Vitriolhydrate in der Reihe Mangan bis Nickel ist wichtig, daß der beim Fortschreiten von Mangan bis Zink erfolgende Einbau von Elektronen in eine innere Schale (Aufbau des 3d Niveaus) — ähnlich wie bei den Lanthaniden — seinen Ausdruck in einer Kontraktion innerhalb der betreffenden Ionenreihe findet, die BILTZ<sup>1)</sup> „Manganidenkontraktion“ nannte, und daß diese Kontraktion beim Nickel am größten ist<sup>2)</sup>. Experimentell drückt sich das darin aus, daß sich die Nickelsulfathydrate als die thermisch beständigsten aller Vitriolhydrate erweisen (Abb. 3). Macht man die Annahme, daß die Wirkungssphären der Bestandteile komplexer Ionen in erster Annäherung als Kugeln gedacht werden können, und weiter, daß die Anordnung von 6 Wassermolekülen um das Zentralion herum der Form eines gleichseitigen Oktaeders entspricht, ist ferner  $r_1$  der Radius des Zentralions,  $r_2$  der des Wassermoleküls, so berühren sich die Wassermoleküle untereinander und jedes Wassermolekül das Zentralion, wenn das kritische Radienverhältnis

$$Q = \frac{r_2}{r_1} = 2,42$$

ist. Wird das kritische Radienverhältnis kleiner als 2,42, so wird die gegenseitige Berührung der Wassermoleküle unmöglich, d. h. es bilden sich mehr oder weniger große Abstände zwischen ihnen aus. Ist aber  $Q$  größer als 2,42, so berühren sich zwar die Wassermoleküle untereinander, können aber das Zentralion nicht mehr berühren.

Das Inkrement des Wassers liegt zwischen 11 und 15. Nach W. BILTZ<sup>3)</sup> können wir für unsere Berechnung hier einen durchschnittlichen Wert von 14,5 annehmen. In diesem Falle zeigt sich, daß der Wert für  $Q$  bei den von uns untersuchten Vitriolen immer

<sup>1)</sup> W. BILTZ, Raumchemie der festen Stoffe, Leipzig 1934, Verlag L. Voss, S. 140.

<sup>2)</sup> Das Zink  $^{++}$  als letztes Element der Manganide besitzt bereits wieder den Ionenradius von  $\text{Fe}^{++}$ .

<sup>3)</sup> W. BILTZ, Ges. Wiss. Göttingen Math.-phys. Klasse 16. Juli 1926, 55.

unter 2,42 liegt und daß er beim Nickel<sup>1)</sup> 2,42 fast erreicht. Aus räumlichen Gründen würden bei den Vitriolen 6 Wassermoleküle in einer Schale direkt um das Metall Platz haben, dagegen das siebente (zumindest beim Nickel) nicht mehr.

Für die Richtigkeit dieser Auffassung spricht auch die Ammoniakextraktion, bei der, wie wir sahen, ein Wassermolekül nicht zu entfernen bzw. durch Ammoniak zu ersetzen war. Andererseits zeigt die Ammoniakextraktion der Hexahydrate aber auch, daß das bei den Heptahydraten nicht entfernbar eine Mol Wasser beim thermischen Abbau zum Hexahydrat seinen Platz im Gitter behält und nicht in die dem Zentralion nächste Schale, die jetzt nur noch mit 5 Molen<sup>2)</sup> Wasser besetzt ist<sup>3)</sup>, eintritt. Man müßte sonst die recht unwahrscheinliche Annahme machen, daß ein Wassermolekül aus der Schale um das Kation gegenüber den 5 anderen eine besondere Stellung einnimmt. Die Annahme von BEEVERS und LIPSON<sup>4)</sup>, daß das tetragonale Nickelsulfathexahydrat aus tetraedrischen  $\text{SO}_4^-$ - und oktaedrischen  $[\text{Ni}(\text{OH})_6]$ -Gruppen aufgebaut sei, ist nach unseren Befunden sehr unwahrscheinlich. Dagegen erklärt die von diesen Autoren<sup>5)</sup> für das Kupfersulfatpentahydrat gegebene Struktur die besondere Fixierung des fünften Moles Wasser. Nach dem Röntgenbefund enthält der Elementarkörper 2 Mole Kupfervitriol. Jedes Kupferatom befindet sich im Mittelpunkt eines Oktaeders, dessen Ecken durch 4 Wassermoleküle und 2 Sauerstoffatome besetzt sind. Das fünfte Mol Wasser grenzt an 2 Sauerstoffatome von verschiedenen Sulfatgruppen und 2 Wassermolekülen von verschiedenen Oktaedern und spielt eine wichtige Rolle im Aufbau des Gitters.

Ähnlich wird man auch bei den Nickel- und Kobalvitriolen und den entsprechenden Hexahydraten den Gitteraufbau für das abnorme Verhalten eines Mol Wasser verantwortlich machen können.

<sup>1)</sup> Nach L. PAULING, J. Amer. chem. Soc. **49** (1927), 765 ist  $\text{Ni}_r = 0,69 \text{ \AA}$ , vgl. dazu V. M. GOLDSCHMIDT, Ber. dtsch. chem. Ges. **60** (1927), 1263.

<sup>2)</sup> Vgl. dazu die Ausführungen von E. MOLES, Ann. soc. española Fis Quim **23** (1925), 557 über Chem. Zbl. **1926** I, 2527, der eine Koordinationszahl von 5 für die 2-wertigen Schwermetalle diskutiert.

<sup>3)</sup> Vgl. dazu H. BRINTZINGER, der dem Sulfation eine besonders große Neigung zur Ausbildung 2-schaliger Komplexe zuschreibt, Z. anorg. allg. Chem. **223** (1935), 253, 393.

<sup>4)</sup> C. A. BEEVERS u. H. LIPSON, Z. Kryst. Abt. A **83** (1932), 123; Chem. Zbl. **1933** I, 1082.

<sup>5)</sup> C. A. BEEVERS u. H. LIPSON, Nature [London] **133** (1934), 215; Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **146** (1934), 570.

Fragt man sich nun, warum das letzte Mol Wasser in allen mittels der Ammoniakextraktion untersuchten Fällen nicht ersetzbar ist, so können natürlich rein sterische Gründe im Gitter dafür verantwortlich sein, die der im Atomvolumen wesentlich größeren Ammoniakmolekel für die Bildung eines 7-Ammins nicht genügend Platz lassen<sup>1)</sup>. Das setzt aber voraus, daß ein Molekül Wasser gegenüber den restlichen besonders gebunden ist. Nimmt man deshalb die Formel  $[Me(NH_3)_6][SO_4H_2O]$  als richtig an, so steht fest, daß das  $SO_4^-$ -Ion infolge seiner verhältnismäßig großen Ausdehnung nicht etwa durch erhöhte Feldwirkung gegenüber dem Metallion für eine festere Fixierung des ihm zugeordneten Moleküls Wasser verantwortlich gemacht werden kann. Die sicherlich dem Zentralion gegenüber kleinere Polarisationswirkung des  $SO_4^-$ -Ions ist aber vielleicht gerade der Grund dafür, daß sein Molekül Wasser nicht durch Ammoniak ersetzbar ist. Das permanente Dipolmoment des Wassers<sup>2)</sup> ist mit  $1,85 \cdot 10^{-18}$  e.s.E. größer als das des Ammoniaks mit  $1,5 \cdot 10^{-18}$  e.s.E. Jedoch konnte K. FAJANS<sup>3)</sup> auf Grund von Refraktionsmessungen zeigen, daß die Polarisierbarkeit von Ammoniak erheblich größer ist, als die des Wassers. In sehr starken Feldern, d.h. bei Anlagerung an sehr kleinvolumige Ionen (diese liegen bei den Vitriolbildnern vor) wird das Gesamtmoment des Ammoniaks (permanentes + induziertes) deshalb größer sein als das des Wassers. Infolgedessen kann das Ammoniak die den Zentralionen zugeordneten Wassermoleküle bei den Vitriolen verdrängen. Auf das der  $SO_4^-$ -Gruppe zugeordnete Wasser kann das Zentralion kaum noch polarisierend einwirken, und auch die  $SO_4^-$ -Gruppe wird wegen ihrer Größe nur wenig induzierend wirken. Infolge der geringen polarisierenden Wirkung an dieser Stelle des Moleküls wird das Gesamtmoment des Ammoniaks das des Wassers nicht erreichen, weil fast ausschließlich die permanenten Momente maßgeblich bleiben. Das der  $SO_4^-$ -Gruppe zugehörige Wasser kann infolgedessen durch Ammoniak nicht verdrängt werden. Dann ist allerdings zu fordern, daß die

<sup>1)</sup> Vgl. dazu W. BILTZ u. E. RAHLFS, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 351; **172** (1928), 273; W. BILTZ u. G. A. LEHRER, Z. anorg. allg. Chem. **172** (1928), 292; W. BILTZ u. E. BIRK, Z. anorg. allg. Chem. **153** (1926), 115; F. EPHRAIM, Ber. dtsh. chem. Ges. **59** (1926), 1219.

<sup>2)</sup> F. HUND, Ergebnisse der Naturwissenschaften, VIII, Berlin, 1929, S. 147; A. E. VAN ARKEL u. J. H. DE BOER, Chemische Bindung als elektrostatische Erscheinung, deutsch von L. KLEMM u. W. KLEMM, Verl. S. HIRZEL, Leipzig 1931, S. 107 u. 112.

<sup>3)</sup> K. FAJANS, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **34** (1928), 502.

Bildungswärmen der Ammoniakat-Hydrate höher liegen als die der Hydrate. Nun sind die Angaben über Bildungswärmen der Ammoniakate und Hydrate in der Literatur<sup>1)</sup> sehr voneinander abweichend. Jedoch läßt sich feststellen, daß die Bildungswärmen der Ammoniakate wesentlich größer sind als die der Hydrate, wodurch die obigen Vorstellungen gestützt werden.

#### IV. Thermochemische Berechnungen

Die aufgenommenen Tensimeterkurven gestatten eine näherungsweise Berechnung der Bildungswärmen der Vitriolhydrate nach der NERNST'schen Näherungsformel

$$Q = 4,57 T (1,75 \log T - \log p + k),$$

wobei  $k$  für Wasser gleich 3,6 eingesetzt wurde.

Die Ergebnisse zeigt Tabelle 2.

Tabelle 2

	$Q$ in Keal	$Q'$ in Keal
$\text{CoSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ nach $\text{CoSO}_4 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$	4,6	9,2
$\text{CoSO}_4 \cdot 6,5 \text{ H}_2\text{O}$ nach $\text{CoSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$	4,7	9,4
$\text{NiSO}_4 \cdot 7 \text{ H}_2\text{O}$ nach $\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (tetragonal)	10,5	10,5
$\text{NiSO}_4 \cdot 6 \text{ H}_2\text{O}$ (tetragonal) nach $\text{NiSO}_4 \cdot 4 \text{ H}_2\text{O}$	21,8	10,9
$Q'$ gilt jedesmal entsprechend der Gleichung für 1 Mol		

<sup>1)</sup> LANDOLT-BÖRNSTEIN, Erg.-Bd. III c, S. 2575, 2583, 2837; B. TOPLEY u. M. L. SMITH, Proc. Roy. Soc. [London] Ser. A **134** (1931), 224; Philos. Mag. J. Sci. **14** (1932), 1080; F. ISHIKAWA u. H. MUROOKA, Sci. Rep. Tōhoku Imp. Univ. **22** (1933), 138; M. RANDALL, R. F. NIELSEN u. G. H. WEST, Ind. eng. Chem. **23** (1931), 388; F. EPHRAIM, Z. physik. Chem. **33** (1913), 196; Ber. dtsch. chem. Ges. **59** (1926), 1220; Z. anorg. allg. Chem. **83** (1913), 204; A. BOUZAT, Compt. rend. **135** (1902), 292, 534.

**Dresden, Institut für anorganische und anorg.-techn. Chemie der Technischen Hochschule.**

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1939.

Über die Systeme Alkalioxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub>. IX.<sup>1)</sup>

## Das Reaktionsverhalten der verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen

Von CARL KRÖGER und WERNER GRAESER

Mit 7 Abbildungen im Text

In den bisherigen Arbeiten über die Systeme Alkalioxyd-CaO-Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-SiO<sub>2</sub>-CO<sub>2</sub> ist als Kieselsäurekomponente stets reiner Quarz verwandt worden. Es galt nun noch die Frage zu klären, inwieweit das beobachtete Reaktionsverhalten der SiO<sub>2</sub>-Komponente und die aufgefundenen Gleichgewichte durch den Modifikationszustand der Kieselsäure beeinflußt werden. Bekannt ist ja, daß die an und für sich träge Umwandlung des Quarzes in Tridymit oder Kristobalit durch Mineralisatoren, zu denen in erster Linie die Alkalien gehören, stark beschleunigt werden kann. Nun ist der Energieunterschied der verschiedenen SiO<sub>2</sub>-Modifikationen jedoch gering, so daß ein merklicher Einfluß auf die Gleichgewichtsdrucke nicht zu erwarten ist. Andererseits ist schon verschiedentlich bei Reaktionen im festen Zustand gezeigt worden, daß die Struktur des Ausgangsmaterials von Einfluß auf die sich bildenden Reaktionsprodukte ist. In diesem Falle war ein Einfluß des Modifikationszustandes von SiO<sub>2</sub> sowohl auf die Reaktionsgeschwindigkeit als auch auf die sich bildenden Reaktionsprodukte und damit auf die Gleichgewichtseinstellung zu erwarten. In der folgenden Arbeit sind daher die Reaktionsdrucke bestimmt, die sich bei der Einwirkung von Kristobalit, Tridymit und gefällter Kieselsäure auf die Karbonate des Lithiums-, Kalziums-, Natrium-Kalziums- und Kaliums ergeben. Speziell wurde das Reaktionsverhalten des Kristobalits und des Quarzes mit Kaliumkarbonat, auch bei Gegenwart reaktionsfremder Zusätze wie Wasserdampf und CaCl<sub>2</sub> untersucht, um festzustellen, ob die in früheren Arbeiten aufgefundenen Gleichgewichtsdrucke der Kaliumtetrasilikatumsatzung wirklich dem Gleichgewicht  $K_2Si_4O_9 + K_2CO_3 = 2K_2Si_2O_5 + CO_2$  oder einer etwaigen Kristobalitumsatzung zuzuordnen sind.

<sup>1)</sup> VIII. C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939), 338.  
Z. anorg. allg. Chem. Bd. 242.

## Die Einwirkung von Kristobalit auf Lithium-, Kalzium- und Natrium-Kalzium-Karbonat

a)  **$\text{Li}_2\text{CO}_3$  + Kristobalit.** Der zu unseren Versuchen verwandte Kristobalit wurde wie folgt hergestellt: 10 g Hohenbokaer Quarzsand ( $99,98\%$  SiO<sub>2</sub>) wurden im Mörser äußerst fein zerrieben, innig mit 1% Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> als Mineralisator<sup>1)</sup> gemischt und im Platintiegel im elektrischen Ofen 5 Stunden auf 1300° erhitzt. Der so erhaltene Kristobalit liefert ein Röntgenogramm (vgl. Abb. 2), das mit den Aufnahmen übereinstimmte, die W. BÜSSEM im K. W.-Institut f. Silikatsforschung an ähnlich hergestellten Kristobalitproben erhielt<sup>2)</sup>. Unsere Röntgenaufnahmen wurden wieder mit Cu- $K_{\alpha}$ -Strahlung (Nickelfilter) durchgeführt,  $\lambda = 1,54 \text{ \AA}$ . Die Substanz wurde gedreht und 60 Minuten belichtet. Die Belastung der Röhre<sup>3)</sup> betrug 40 KV und 30 mA. Der Durchmesser der Kamera betrug 57,9 mm. Die Skala in Abb. 2, 5 und 6 gibt den Abstand der Linien vom Durchstoßpunkt in Millimetern.

Ein inniges Gemisch von 0,3604 g Kristobalit mit 0,4433 g Li<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> (reinstes, bei 400° im CO<sub>2</sub>-Strom getrocknetes) wurde in die übliche Apparatur zur Messung der Reaktionsdrucke eingebbracht<sup>4)</sup>. Das mit in den Gasraum der Apparatur eingebrochene P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Gefäß wurde gewogen, um so die beim Verreiben der Substanz aufgenommene Feuchtigkeitsmenge, die bei der Druckeinstellung wieder abgegeben wurde, bestimmen zu können. (Vgl. die letzte Spalte der Tabellen.) Bei 392 und bei 447° stellen sich die Drucke (Tabelle 1) relativ rasch ein. Infolge der Zunahme der Dicke der Reaktionsschicht erfordert die Einstellung bei 499° schon erheblich mehr Zeit. Erst nach dem Verreiben wird sodann bei 464° der wahre Enddruck erhalten. (Bei den in der Tabelle 1 angekreuzten Zeiten ist die Substanz stets neu verrieben worden.) Die Druckeinstellung ist nicht reversibel. Nachdem ein ~ 66%iger Umsatz des Karbonates erreicht war, wurde zur Prüfung auf Reversibilität bei 504° 781 mm CO<sub>2</sub> vorgelegt. Eine Kohlensäureaufnahme fand nicht statt.

<sup>1)</sup> C. J. VAN NIEUVENBURG u. C. N. J. DE NOOIJER, Recueil Trav. chim. Pays-Bas **47** (1928), 627.

<sup>2)</sup> Für die Überlassung von Kristobalitproben und der Röntgenogramme sind wir Herrn Dr. W. BÜSSEM, Berlin, zu Dank verpflichtet.

<sup>3)</sup> Für die Bereitstellung der Röntgenapparatur sind wir Herrn Prof. EBERT, Breslau, dankbar.

<sup>4)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933), 13; **223** (1935), 262.

In der Abb. 1 sind die Reaktionsdrucke der Kristobaliteinwirkung (Kreuze) mit denen der Quarzumsetzung (Kreise) verglichen. Man er sieht, daß bei der Einwirkung auf  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  Quarz und Kristobalit dieselben Enddrucke er geben. Die Einwirkung erfolgt gemäß dem instabilen Gleichgewicht:



Es bildet sich kristallines Metasilikat als neue Phase, das röntgenographisch gut nachweisbar ist. Im Diagramm 3 der Abb. 2, das nach Ende des Versuches der Tabelle 1 aufgenommen wurde, sind die Linien der Ausgangskomponenten fast ganz verschwunden. Dagegen treten in guter Übereinstimmung mit Diagramm 4 die Linien des Metasilikates auf. Eine Bildung

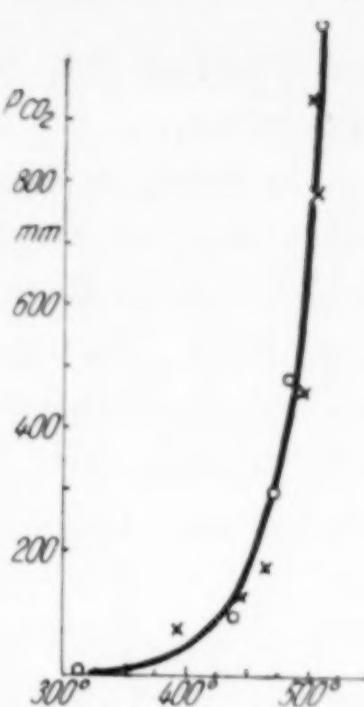


Abb. 1. Reaktionsdrucke der  $\text{Li}_2\text{CO}_3$ -Kristobalit-Umsetzung  
 ○  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Quarz}$   
 ×  $\text{Li}_2\text{CO}_3 + \text{Kristobalit}$

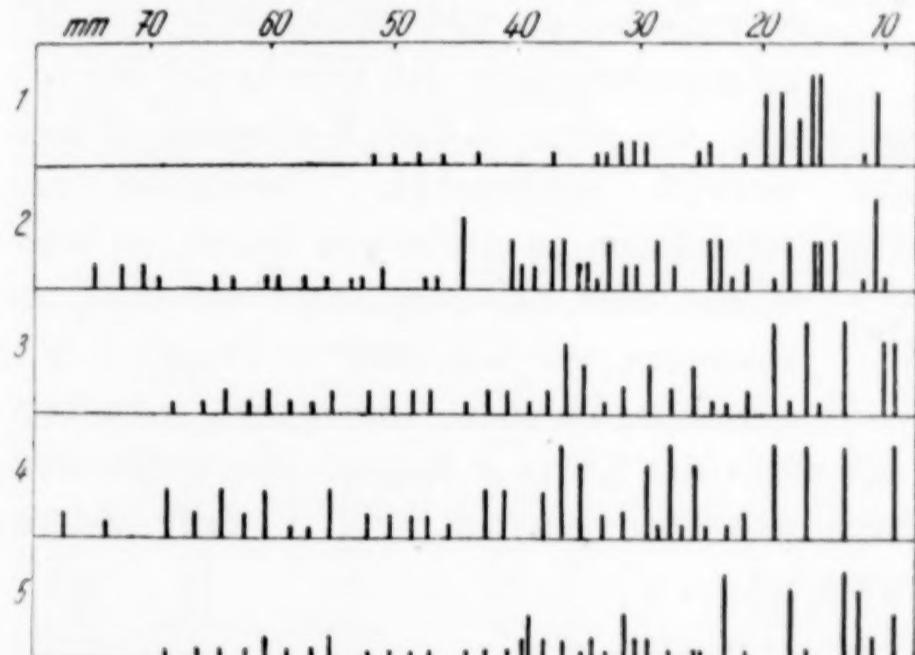


Abb. 2. Röntgenographischer Nachweis der  $\text{Li}_2\text{SiO}_3$ -Bildung

Tabelle 1  
 (Ni-Rohr,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Einsatz)

$t^{\circ}$	P <sub>mm</sub>	Einstelld. Std.	Konst. Std.	CO <sub>2</sub> -Abbau		Ads. H <sub>2</sub> O mg
				em <sup>3</sup>	% in ges.	
392	75	96	24			
447	123	47	23			
499	936	337	68			
479	931	4	—	38,2	28,4	—
474	98	44	24	2,7	30,4+	14,0
464	172	359	24			
509	775	385	44	32,8	54,8+	3,9
498	461	551	—	16,0	66,4+	3,5
504	781	135	135			

von Disilikat ist, wie ein Vergleich mit Diagramm 5 zeigt, nicht eingetreten.

b)  $\text{CaCO}_3 + \text{Kristobalit}$ . Bei der Einwirkung von  $\text{SiO}_2$  auf  $\text{CaCO}_3$  bildet sich im Gegensatz zur Umsetzung mit  $\text{Li}_2\text{CO}_3$  nicht gleich ein kristallines Reaktionsprodukt als neue Phase, sondern es entsteht eine feste Lösung (anormaler Mischkristall) von  $\text{CaO} \dots \text{SiO}_2$ , aus der als Reaktionsprodukt, je nach den vorliegenden Bedingungen, sich  $\text{Ca}_2\text{SiO}_4$  oder  $\text{CaSiO}_3$  in zuerst noch nicht röntgenkristalliner Form abscheidet<sup>1)</sup>.

Bei Abwesenheit von Wasserdampf tritt bevorzugt die Orthosilikatbildung ein. Es kommt maximal zur Einstellung von Drucken, die durch die Kurve  $a'$  der Abb. 3 wiedergegeben werden. Unter der mineralisierenden Wirkung, die schon geringe adsorbierte Wassermengen ausüben vermögen, stellten sich dagegen reproduzierbar und unabhängig vom Mischungsverhältnis die Drucke der Kurve  $a$  ein, die dem Kalzit/Wollastonit-Gleichgewicht entsprechen. Verwendet man Kristobalit an Stelle von Quarz, so beobachtet man bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  im Gasraum, wie aus dem in Tabelle 2 mitgeteilten Versuch hervorgeht, Druckeinstellungen, die noch unterhalb der Kurve  $a'$  liegen. Die Wollastonitbildung wird also durch das Vorliegen von  $\text{SiO}_2$  in einer anderen Modifikation nicht begünstigt.

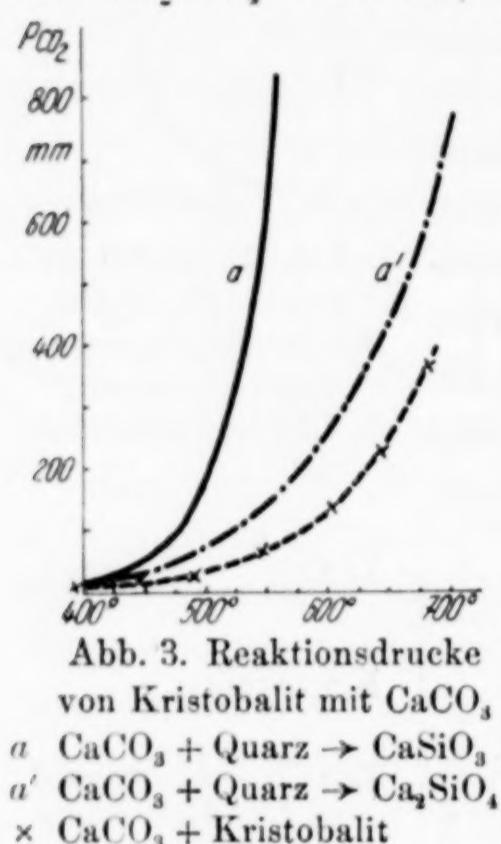


Abb. 3. Reaktionsdrucke von Kristobalit mit  $\text{CaCO}_3$   
 $a \quad \text{CaCO}_3 + \text{Quarz} \rightarrow \text{CaSiO}_3$   
 $a' \quad \text{CaCO}_3 + \text{Quarz} \rightarrow \text{Ca}_2\text{SiO}_4$   
 $x \quad \text{CaCO}_3 + \text{Kristobalit}$

Die Wollastonitbildung wird also durch das Vorliegen von  $\text{SiO}_2$  in einer anderen Modifikation nicht begünstigt.

Tabelle 2

(Ni-Rohr,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Einsatz)

$t^\circ$	$P_{\text{mm}}$	Einstelld. Std.	Konst. Std.	CO <sub>2</sub> -Abbau		Ads. H <sub>2</sub> O mg
				cm <sup>3</sup>	% insges.	
352	5	47	22			
391	9	53	19			
444	16	92	40			
493	23	72	24			
550	65	143	23			
602	131	144	20			
646	221	97	20			
684	360	321	24	11,6	7,7	6,4
632	34	144	52	1,4	8,7	2,4

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. 240 (1939), 279.

Die Tabelle 2 gibt die an einem Gemisch von 0,6671 g CaCO<sub>3</sub> und 0,4004 g Kristobalit (molares Verhältnis) beobachteten Druckeinstellungen, die in der Abb. 3 als Kreuze eingezeichnet sind. Nach jedem CO<sub>2</sub>-Abbau wurde die Substanz neu verrieben. Die Einstellzeiten sind praktisch dieselben wie bei der Quarzumsetzung. Kristobalit besitzt also gegenüber CaCO<sub>3</sub> im Vergleich zu Quarz bei tieferen Temperaturen kein gesteigertes Reaktionsvermögen. Vielmehr wird das Reaktionsvermögen beider SiO<sub>2</sub>-Modifikationen bei tiefen Temperaturen in erster Linie durch die Gegenwart von mehr oder weniger großen Feuchtigkeitsmengen bestimmt.

Im Röntgenogramm des Endprodukts dieses Versuches konnten außer den Linien der Ausgangskomponenten keine weiteren Linien, die dem entstandenen Reaktionsprodukt zugeordnet wären, aufgefunden werden. Auf eine Wiedergabe konnte daher verzichtet werden.

c) Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> + Kristobalit. Die Herstellung der Verbindung Na<sub>2</sub>Ca(CO<sub>3</sub>)<sub>2</sub> erfolgte durch Zusammenschmelzen eines innigen Gemenges von Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> und CaCO<sub>3</sub> im molaren Verhältnis im Platinriegel bei 820° im CO<sub>2</sub>-Strom. Das Gemisch mit Kristobalit im Molverhältnis 1:1 gibt die Drucke der Tabelle 3a.

Tabelle 3  
(Cu-Rohr, P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Einsatz)

<i>t</i> <sup>o</sup>	P <sub>mm</sub>	Einstelld. Std.	Konst. Std.	<i>t</i> <sup>o</sup>	P <sub>mm</sub>	Einstelld. Std.	Konst. Std.	Ads. H <sub>2</sub> O mg
a) 0,8243 g Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,2402 g Kristobalit (1:1)				556	211	360	34	
517	12	95	48	604	493+	278	48	4,5
549	57	145	68	516	30	111	72	
606	367	355	48	547	95	311	46	
637	725	480	—	611	425+	720	182	2,3
b) 0,4121 g Na <sub>2</sub> Ca(CO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> + 0,7207 g Kristobalit (1:6)				559	88	290	16	
449	12	86	62	611	395	816	433	
502	35	82	29	657	541+	192	—	27,2

Die Reaktionsdrücke der Mischung 1:6 sind in Tabelle 3b zusammengefaßt und als Kreise in der Abb. 4 eingezeichnet. Am Ende des Versuches 3a war die Substanz fest zusammengebacken. Der CO<sub>2</sub>-Abbau betrug 12,7%, die Gewichtszunahme des P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>-Röhrchens 3,9 mg. Im Versuch 3b wurde nach Einstellen der angekreuzten Drücke bei 604, 611 und 657° das entwickelte Kohlendioxyd abgezogen und die Substanz neu verrieben. Der CO<sub>2</sub>-Abbau betrug 18,4, 34,8 und 55,5%.

In Abb. 4 sind die erhaltenen Druckeinstellungen mit denen der Quarzumsetzung verglichen. Die mit Kristobalit erhaltenen Werte bleiben, ähnlich wie bei der Reaktion mit  $\text{CaCO}_3$ , hinter den Quarzwerten zurück. Eine reaktionsfördernde Wirkung kommt dem Kristobalit also auch hier nicht zu.

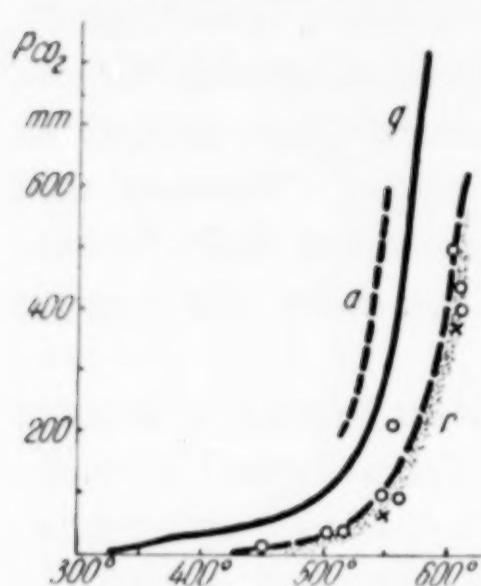


Abb. 4. Reaktionsdrucke von Kristobalit mit  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$   
 q  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Quarz}$  (1 : 6)  
 r  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2 + \text{Kristobalit}$   
 o Molverhältnis 1 : 6  
 x „ 1 : 1

vorgeht treten in dem Diagramm des zu  $\sim 56\%$  umgesetzten Reaktionsgemisches außer Linien der Ausgangsstoffe, in erster Linie des Kristobalits, noch 4 weitere, durch Häkchen gekennzeichnete

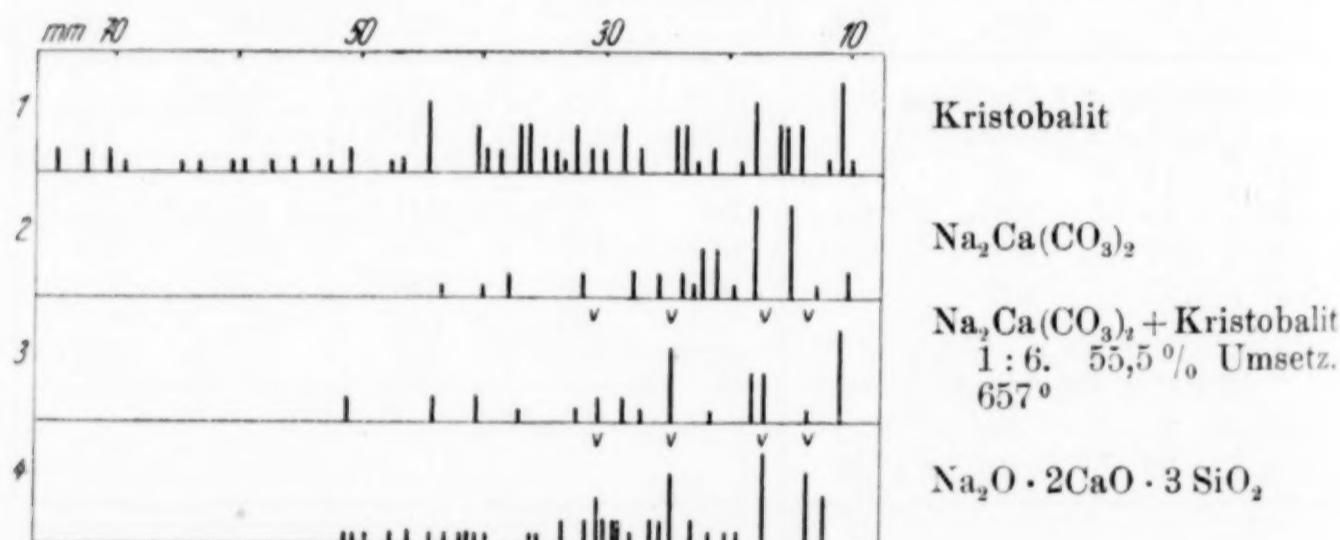
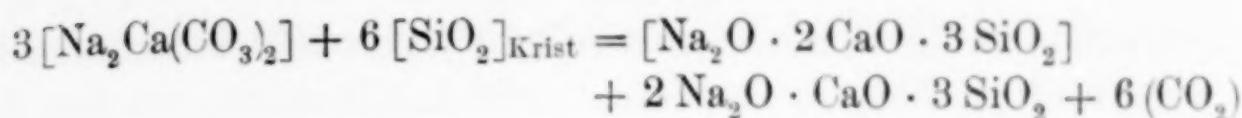


Abb. 5. Röntgenographischer Nachweis der  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ -Bildung bei der Kristobalit-Einwirkung auf  $\text{Na}_2\text{Ca}(\text{CO}_3)_2$

Linien auf, die sich eindeutig den charakteristischen 4 stärksten Interferenzen des  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  zuordnen lassen. Da Linien des binären Silikates  $\text{CaSiO}_3$  und vor allem des  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  nicht auftreten, so folgt daraus, daß die der Kurve r Abb. 4 zugeordneten Drucke der Reaktion:



entsprechen. Da nach WYCKHOFF und MOREY<sup>1)</sup> die Hauptinterferenzen der beiden ternären Silikate  $\text{Na}_2\text{O} \cdot 2\text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  und  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$  sich nicht charakteristisch unterscheiden, so ist der röntgenographische Nachweis der gleichzeitigen  $2\text{Na}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot 3\text{SiO}_2$ -Bildung sehr erschwert.

### Die Einwirkung von Kristobalit, Tridymit und gefällter Kieselsäure auf Kaliumkarbonat

a)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  + Kristobalit. Als Reaktionsgemisch wurden eingewogen: 0,691 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  (analysenrein) und 0,3003 g Kristobalit. Die Tabelle 4 gibt die Druckeinstellungen im Verlauf des Versuches. Nach  $\text{CO}_2$ -Abbau wurde die Substanz jedesmal neu verrieben. Oberhalb  $550^\circ$  konnte ein Zusammenbacken des Gemisches beobachtet werden.

Tabelle 4  
(Cu-Rohr,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Einsatz)

$t^\circ$	$P_{\text{mm}}$	Einstelld. Std.	Konst. Std.	CO <sub>2</sub> -Abbau		Ads. H <sub>2</sub> O mg
				em <sup>3</sup>	% insges.	
400	9	48	20			
460	43	96	48			
509	420	503	—			
471	424	72	72	10,9	9,8	60,1
472	132	121	73			
494	204	192	43			
530	453	250	9			
553	590	253	91	18,0	25,9	34,4
525	384	96	30			
571	491	312	260	13,6	38,1	28,8
557	53	43	24			
601	72	72	48	0,9	38,8	22,8

b)  $\text{K}_2\text{CO}_3$  + Tridymit. Der zu unseren Versuchen verwandte Tridymit wurde nach den Angaben von ZWETSCH und BÜCKING<sup>2)</sup> aus amorph gefällter Kieselsäure hergestellt. 6 g amorphe Kieselsäure wurden mit der dreifachen Menge Natriumwolframat gemischt und im Platintiegel 3 Stunden bei  $1000^\circ$  geglüht. Nach dem Abkühlen wurde die Schmelze verrieben, dreimal mit Wasser ausgekocht und bis zum Verschwinden der Wolframreaktion wie der alkalischen Reaktion der Waschflüssigkeit gewaschen. Etwa noch vorhandenes

<sup>1)</sup> R. W. G. WYCKHOFF u. G. W. MOREY, Amer. J. Sci. 12 (1926), 470.

<sup>2)</sup> Vgl. C. KOEPPEL, Feuerfeste Baustoffe, Leipzig 1938, S. 36.

Wolframat wurde durch Kochen mit 10% iger HCl zersetzt und das ausgeschiedene  $\text{WO}_3$  in Ammoniak gelöst. Dem Auswaschen folgte eine kurze Behandlung mit 40% iger kalter Flußsäure um restlichen Quarz zu lösen. Dabei geht aber auch schon viel Tridymit mit in Lösung.

In dem so hergestellten Tridymit konnten analytisch noch 2,55%  $\text{WO}_3$  nachgewiesen werden, eine Menge, die bei den Druckmessungen jedoch noch nicht von störendem Einfluß ist.

Nach ZWETSCH und BÜCKING resultiert ein 98% iger Tridymit. Ein Vergleich des Röntgenogramms vom Tridymit eigener Herstellung mit der Aufnahme eines Originalpräparates<sup>1)</sup> von ZWETSCH und BÜCKING ergab im wesentlichen Übereinstimmung der Linien.

Die bei der Einwirkung von Tridymit auf Kaliumkarbonat erhaltenen Reaktionsdrucke gibt die Tabelle 5. Eingewogen waren 0,691 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0,3003 g Tridymit. Nach  $\text{CO}_2$ -Entzug wurde neu verrieben. Bei 550° war die Substanz stark zusammengebacken.

Tabelle 5  
(Cu-Rohr,  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Einsatz)

$t^\circ$	$P_{\text{mm}}$	Einstelld. Std.	Konst. Std.	CO <sub>2</sub> -Abbau		Ads. H <sub>2</sub> O mg
				cm <sup>3</sup>	% insges.	
407	7	72	25			
457	36	100	29			
495	123	67	23			
549	689	557	—	19,6	17,5	24,7
528	179	361	72	4,1	21,1	8,1

Da  $\text{K}_2\text{CO}_3$  beim Verreiben stets stark Wasser anzieht, so stellen sich beim Anheizen auf 300° Feuchtigkeitsdrucke ein, die abgepumpt wurden. Der  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Einsatz weist daher bei diesen Versuchen höhere Gewichtszunahmen (vgl. die letzte Spalte der Tabellen 5 und 6) auf, da das von der Substanz adsorbierte Wasser durch Abpumpen bei 300° nicht restlos entfernt werden kann.

c)  $\text{K}_2\text{CO}_3 + \text{gef. Kieselsäure}$ . Gefällte, amorphe Kieselsäure besitzt ein gegenüber den anderen Modifikationen ausgezeichnetes Reaktionsvermögen. Unsere Versuche haben aber gezeigt, daß auch Quarz usw. erheblich reaktionsfähiger ist als bisher angenommen. Es wurden daher noch die an einem Gemisch von 0,691 g  $\text{K}_2\text{CO}_3$  und 0,3003 g gefällter Kieselsäure bei Gegenwart von  $\text{P}_2\text{O}_5$  sich

<sup>1)</sup> Die Vergleichsaufnahme verdanken wir der Freundlichkeit von Herrn Prof. KRAUSE, Breslau.

einstellenden Reaktionsdrucke gemessen. Auf eine tabellarische Wiedergabe der gemessenen Werte sei hier verzichtet. Sie finden sich als Kreuze in der Abb. 7 eingetragen.

Drücke über 400 mm werden nur erhalten, wenn, nach Abpumpen der Feuchtigkeitsdrucke bei 300°, sofort auf Temperaturen von 450—500° angeheizt wird. Mit steigendem Umsatz bleiben die Drücke trotz erneuten Verreibens zurück. Die Druckeinstellung er-

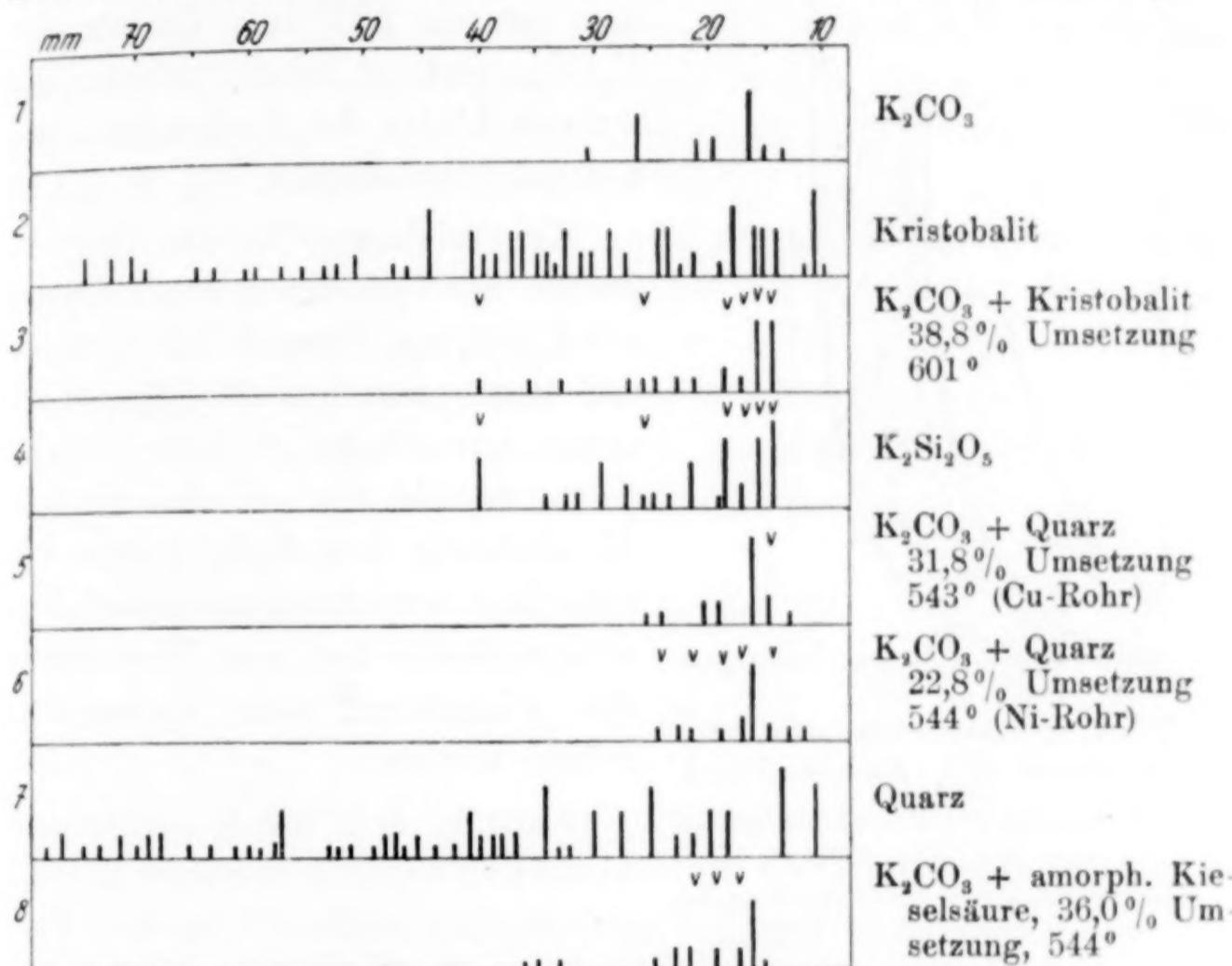


Abb. 6. Röntgenographische Prüfung der  $K_2Si_2O_5$ -Bildung  
bei der Umsetzung der  $SiO_2$ -Modifikationen mit  $K_2CO_3$

folgte schon innerhalb 50—150 Stunden. Die dabei abgegebenen Wassermengen sind von derselben Größenordnung wie z. B. bei der Kristobalitumsetzung (vgl. Tabelle 4).

d) Bei der Umsetzung von  $SiO_2$  mit  $K_2CO_3$  bildet sich anfänglich ebenfalls eine feste Lösung,  $K_2O \dots SiO_2$ , aus der dann das Reaktionsprodukt auskristallisieren muß<sup>1)</sup>. Als solches kommt hier nun neben dem Metasilikat  $K_2SiO_3$  noch das Disilikat  $K_2Si_2O_5$  in Frage, da diese Verbindung unter den hier vorliegenden Druck und Temperaturwerten noch beständig ist<sup>2)</sup>. Durch die Disilikatbildung wird die  $SiO_2$ -Umsetzung gehemmt. Inwieweit nun eine Disilikat-

<sup>1)</sup> Vgl. C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. **241** (1939), 341.

<sup>2)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. **213** (1933), 35.

bildung eintritt, darüber geben uns die Diagramme der Abb. 6 Aufschluß. Das Röntgenogramm 3 des Reaktionsgemisches  $K_2CO_3$ /Kristobalit, das im Verlauf des Versuches der Tabelle 5 zu  $\sim 40\%$  umgesetzt und bis auf  $600^\circ$  erhitzt worden ist, weist Linien auf, die in ihrer Mehrheit eindeutig dem  $K_2Si_2O_5$ , vgl. Diagramm 4, zuzuordnen sind. Die einander entsprechenden Linien sind durch Häkchen kenntlich gemacht.

Trotzdem nur ein  $40\%$  iger Umsatz des  $K_2CO_3$  vorliegt sind weitaus die meisten Linien der Ausgangskomponenten verschwunden.

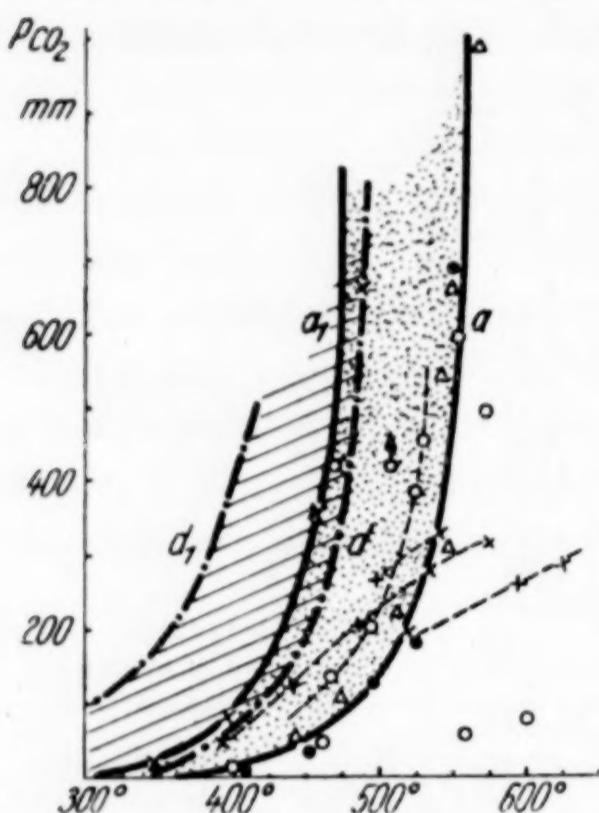


Abb. 7. Reaktionsdrucke der verschiedenen  $SiO_2$ -Modifikationen

- $d_1 - d$  Gebiet der Reaktionsdrucke von  $K_2CO_3 + K_2Si_4O_9$
- $a_1 - a$  Gebiet der Reaktionsdrucke von  $Na_2K_2(CO_3)_2 + Quarz$
- $a$ : △  $K_2CO_3 + Quarz$
- $K_2CO_3 + Tridymit$
- $K_2CO_3 + Kristobalit$
- ×  $K_2CO_3 + gef. SiO_2$

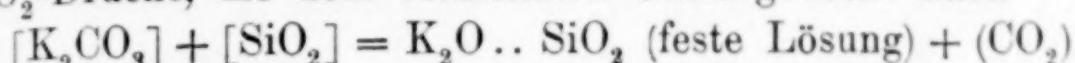
Auch in dem Röntgenogramm 8 Abb. 6 vom Reaktionsgemisch  $K_2CO_3$ /gefällte Kieselsäure, das im Verlauf des Versuches zu  $36\%$  umgesetzt und bis auf  $544^\circ$  erhitzt worden war, lassen sich drei Interferenzen eindeutig dem  $K_2Si_2O_5$  zuordnen. Eine merkliche Disilikatbildung liegt hier also schon bei  $544^\circ$  vor, während bei der Quarzumsetzung bei unseren früheren Untersuchungen<sup>1)</sup> bei  $600—650^\circ$  eine Disilikatbildung nicht in Erscheinung trat.

Die Röntgenogramme von Quarz/ $K_2CO_3$ -Reaktionsgemischen, die bis  $545^\circ$  erhitzt worden waren unter Druckeinstellungen gemäß Kurve  $a$  Abb. 7, geben die Diagramme 5 und 6 der Abb. 6. Auch diese Diagramme sind sehr linienarm. Während sich im Diagramm 6 die Mehrzahl der Linien dem Disilikat zuordnen läßt, ist das beim

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933), 32.

Diagramm 5 nicht der Fall. Die Disilikatbildung geht also bei den einzelnen Versuchen in unterschiedlichem Maße vor sich.

e) In der Abb. 7 gibt das Gebiet zwischen den Kurven  $a_1$  und  $a$  die  $\text{CO}_2$ -Drucke, die dem bivarianten Gleichgewicht nach



zugehören<sup>1)</sup>. Die Drucke nehmen mit steigendem Umsatz ab. Die ersten, der Kurve  $a_1$  entsprechenden Drucke konnten nur bei der Einwirkung von Quarz auf das schon bei  $712^\circ$  schmelzende Doppelkarbonat  $\text{K}_2\text{Na}_2(\text{CO}_3)_2$  erhalten werden, in dem die innere Diffusion gegenüber reinem  $\text{K}_2\text{CO}_3$ , das bei  $900^\circ$  schmilzt, erhöht ist<sup>2)</sup>. Mit reinem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  stellen sich sofort unabhängig vom Mischungsverhältnis die Drucke der Kurve  $a$  ein. Diese Drucke sind nur dann reproduzierbar, wenn sich aus der festen Lösung  $\text{K}_2\text{O} \dots \text{SiO}_2$  Metasilikat bildet<sup>3)</sup>. Im allgemeinen sind jedoch die Kristallisationsbedingungen für  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  aus dieser festen Lösung günstiger, so daß es zur Bildung von  $\text{K}_2\text{SiO}_3$  und damit zur Einstellung der Drucke der Kurve  $a$  nur bei Gegenwart von Mineralisatoren wie Wasserdampf (vgl. unten) kommt.

Kommt an Stelle von Quarz Kristobalit zur Anwendung, so erhält man auch mit reinem  $\text{K}_2\text{CO}_3$  schon anfänglich (bis zu  $\sim 10\%$  Umsatz) die höheren Drucke der Kurve  $a_1$  (vgl. Tabelle 4). Bei weiterem Umsatz werden Drucke beobachtet, die etwas höher als die Werte der Kurve  $a$  liegen und die bis zu einem etwa  $33\%$ igem Umsatz reproduzierbar sind. Dann bleiben die Drucke jedoch merklich zurück, was auf die steigende Disilikatbildung hindeutet. In der Tat konnte ja auch im zu etwa  $40\%$  umgesetzten Gemisch  $\text{K}_2\text{Si}_2\text{O}_5$  röntgenographisch nachgewiesen werden (vgl. oben).

Mit Tridymit demgegenüber werden wieder sofort dieselben Druckwerte wie mit Quarz erhalten. Die Werte der Tabelle 5 sind als ausgefüllte Kreise in der Abb. 7 eingezeichnet. Diese Drucke sind, soweit untersucht ( $-22\%$  Abbau), reproduzierbar.

Mit gefällter Kieselsäure werden wieder Drucke beobachtet, die in das Gebiet zwischen den Kurven  $a_1$  und  $a$  fallen. Mit steigendem Umsatz nehmen diese Drucke ab, mit der Temperatur tritt nur eine lineare Zunahme ein, so daß bald ein Zurückbleiben hinter den

<sup>1)</sup> Es ist möglich, daß die zuerst sich bildende feste Lösung, der die Drucke der Kurve  $a_1$  zugeordnet sind, etwa der Zusammensetzung  $2\text{K}_2\text{O} \cdot \text{SiO}_2$  entspricht, vgl. dazu C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 302.

<sup>2)</sup> C. KRÖGER u. K. W. ILLNER, Z. anorg. allg. Chem. 241 (1939) 338.

<sup>3)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933), 32.

Werten der Kurve  $a$  eintritt. Die Ursache hierfür, die eingetretene Disilikatbildung, ist auch hier röntgenographisch nachweisbar (vgl. Abb. 6).

Nun liegen die Kurve  $a_1$  und die Kurve  $d$ , die bei der Umsetzung des Kaliumtetrasilikates  $K_2Si_4O_9$  beobachtet wurde<sup>1)</sup>, in unmittelbarer Nachbarschaft. Die vorstehend mitgeteilten Versuche haben nun aber ebenfalls erwiesen und bestätigt, daß diese Kurve  $d$  wirklich der Umsetzung des  $K_2Si_4O_9$  eigentümlich ist und nicht etwa dem Vorliegen eines Gemisches von feinverteiltem Kristobalit und  $K_2Si_2O_5$ . Die Kurve  $d$  wird erhalten, nachdem ein 20%iger Umsatz des  $K_2Si_4O_9$  eingetreten ist, wobei sich Drucke aus dem Gebiet der Kurven  $d_1 - d$  einstellen. Mit weiterem Umsatz des  $K_2Si_4O_9$  sind dann die Drucke der Kurve  $d$  reproduzierbar. Ebenfalls liegt Reversibilität vor. Die  $CO_2$ -Aufnahme durch das Disilikat bleibt bei den Werten der Kurve  $d$  stehen. Demgegenüber werden die Drucke der Kurve  $a_1$  nur bei der anfänglichen Umsetzung des Kristobalits mit  $K_2CO_3$  (–10%) beobachtet. Die Druckeinstellungen sind also nicht reproduzierbar und auch nicht reversibel.

f) Einfluß mineralisierender Faktoren. Die Druckeinstellung bei der Einwirkung von  $SiO_2$  auf  $K_2CO_3$  ist also abhängig davon, welche Verbindung,  $K_2SiO_3$  oder  $K_2Si_2O_5$ , aus der festen Lösung  $K_2O \dots SiO_2$  in bestimmender Menge sich bildet und zu welchem Zeitpunkt dies geschieht. Es ist durchaus möglich, daß nachdem eine Druckeinstellung gemäß Kurve  $a$  (Abb. 7) stattgefunden hat, plötzlich, ohne erkennbare Ursache bei derselben Temperatur ein starker Druckrückgang einsetzt. Dieser Vorgang ist von uns mehrfach beobachtet worden. Dieser Rückgang ist dadurch bedingt, daß gebildetes  $K_2SiO_3$  (oder die feste Lösung kommensurabler Zusammensetzung) mit  $CO_2$  nach  $2K_2SiO_3 + CO_2 = K_2Si_2O_5 + K_2CO_3$ <sup>2)</sup> schneller reagiert als sich  $K_2SiO_3$  neu bildet. In diesem Fall könnte Kohlendioxyd als Mineralisator für  $K_2Si_2O_5$  angesprochen werden. Andererseits hat sich gezeigt, daß bei der Quarzeinwirkung auf  $K_2CO_3$  die Drucke der Kurve  $a$  nur beobachtet werden, wenn eine gewisse  $H_2O$ -Menge im Dampfraum bzw. im Bodenkörper vorhanden ist. Bei Gegenwart von  $P_2O_5$  im Gasraum war es uns unmöglich, die Drucke der Kurve  $a$  zu erhalten, obgleich das  $P_2O_5$ -Röhrchen

<sup>1)</sup> C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 223 (1935), 257.

<sup>2)</sup> Über die Lage dieses Gleichgewichtes vgl. C. KRÖGER u. E. FINGAS, Z. anorg. allg. Chem. 213 (1933), 35; 223 (1935), 268.

mitunter Zunahmen bis 80 mg aufwies. So konnte einmal bis 600° nur ein Druck von 61 mm beobachtet werden. Auch ein Untermischen des Reaktionsgemisches mit 3% CaCl<sub>2</sub> lieferte unter denselben Umständen noch hinter der Kurve a zurückbleibende Drucke. Die K<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>-Bildung ist also an die Gegenwart bestimmter, nicht zu geringer Wassermengen gebunden.

Der Wirtschaftsgruppe Glasindustrie danken wir für die Förderung dieser Arbeit durch ein an W. GRAESER gegebenes Stipendium.

**Breslau, Institut für Chemische Technologie der Technischen Hochschule und Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 21. August 1939.

## Die Bildungswärme von $\text{AgF}_2$

Von H. v. WARTENBERG

Mit 2 Abbildungen im Text

1. HR. RUFF<sup>1)</sup> hat die interessante Beobachtung gemacht, daß bei etwa 200—300° Silberpulver sich im Fluorstrom zu  $\text{AgF}_2$  umsetzt, das exotherm aus  $\text{AgF}$  und  $\text{F}_2$  entsteht. Es ist dies das bisher einzige definierte nicht komplexe Salz des zweiseitigen Silbers, von dem instabilen  $\text{AgO}$  abgesehen. Die Elektronenaffinität des F ist so groß, daß es das zweite Elektron aus der zweitäußersten Schale herausziehen kann, wie auch beim Cu, wo daß  $\text{CuF}_2$  stabiler als das  $\text{CuF}$  ist. Es erschien daher von Interesse, die Bildungsenergie auch zahlenmäßig zu bestimmen.

2. Um im Kalorimeter die für die Reaktionsgeschwindigkeit nötige Temperatur zu erzeugen, wurden etwa 2—4 g (ungewogenes) Silberpulver nach STAS mit etwa 10 mg genau gewogenem Si gemischt in einem Flußspatschiffchen und in einer Kupferröhre  $\text{F}_2$  aus einer Bombe darüber geleitet. Die Bildungswärme des  $\text{SiF}_4$  ist gut bekannt aus Messungen der direkten Synthese und der Hydrolyse von  $\text{SiF}_4$ <sup>2)</sup>, indem 1 mg Si 12,82 cal liefert. Das Si reagiert bekanntlich nicht mit Ag. Benutzt wurde sehr reines kristallisiertes Si, das von den erwähnten Untersuchungen stammte. Bei der Reaktion entstand eine schwarze Masse, die das poröse Schiffchen bis nach außen durchdrang, ohne jedes Spritzen, so daß das Schiffchen sauber herausgezogen werden konnte und seine Gewichtszunahme direkt die aufgenommene Fluormenge ergab. Gewogen wurde in einem innen mit einem  $\text{P}_2\text{O}_5$ -Pfropfen zur Wasserdampfzerstörung versehenen Wägerohr.

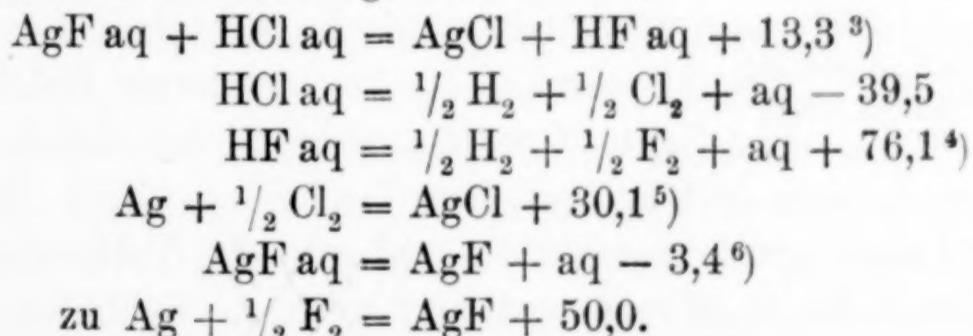
Beim Einlegen des Schiffchens in eine Pt-Schale mit Wasser entstand, wie von RUFF beschrieben, durch Hydrolyse  $\text{AgO}$ . Ein großer Teil des Ag-Pulvers war unverändert zusammengebackt, da auch noch  $\text{AgF}$  neben  $\text{AgF}_2$ , und zwar etwa 1—2 mal soviel, entstanden war unter diesen Bedingungen. Zur Trennung mußte anstatt mit Wasser, mit einer Säure aufgenommen werden, die Ag-Pulver

<sup>1)</sup> O. RUFF u. M. GIESE, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 143.

<sup>2)</sup> H. v. WARTENBERG u. R. SCHÜTTE, Z. anorg. allg. Chem. **211** (1933), 222.

nicht angreift. Als solche war 3%ige  $\text{HClO}_4$  brauchbar, im Gegensatz zu etwa 3%iger  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , indem sie auch nach Kochen mit Ag nur eine schwache Opaleszenz beim Zufügen von HCl zeigte. Kochte man nun das Schiffchen mit etwa 50 cm<sup>3</sup> dieser  $\text{HClO}_4$  in einer Pt-Schale, so wurde die Flüssigkeit rasch farblos, aber es schieden sich am Rande des Flüssigkeitsspiegels und an jeder Luftblase allmählich dicker werdende Silberkrusten ab. Dasselbe geschah beim Kochen von  $\text{AgNO}_3$ -Lösung + Ag-Pulver in einer Pt-Schale, nicht in einer Porzellanschale. Die Erklärung dafür ist, daß sich bei höherer Temperatur  $\text{Ag}_2^+$ -Ionen bilden<sup>1)</sup>, die beim Abkühlen wieder Ag abspalten, und zwar merkwürdigerweise nur an der Dreiphasengrenze Metall/Lösung/Gas. Ihre Menge kann 10% der  $\text{Ag}^+$ -Ionen erreichen<sup>2)</sup>. Filtriert man daher die Lösung heiß, so kann man zuviel gelöstes Ag erhalten. Zur Beschleunigung der Auflösung wurde daher das Schiffchen zwar leicht erwärmt, aber vor dem Filtrieren durch einen Pt-Trichter ganz abkühlen gelassen. Die  $\text{CaF}_2$ -Scherben + Ag wurden dann 4 mal mit Wasser erschöpfend ausgekocht und die vereinigten Filtrate mit HCl gefällt und das in  $\text{AgF}_2$  und AgF enthalten gewesene Ag aus dessen Gewicht bestimmt, nach dem Absaugen durch einen Pt-GOOCH-NEUBAUER-Tiegel.

Drückt man die gefundenen Gewichte von F und Ag in Molen a und b aus, so verbrauchen b Mol Ag auch b Mol F zur Bildung von b Mol AgF. Der Überschuß von F oder a - b erzeugt a - b Mol  $\text{AgF}_2$ , so daß von den b Mol AgF übrig bleiben: 2b - a Mol AgF. Von der gefundenen, um die  $\text{SiF}_4$ -Bildungswärme verringerten Wärmetönung müssen demnach  $50000 \cdot (2b - a)$  cal abgezogen werden. Der Rest ist dann die Bildungswärme von a - b Mol  $\text{AgF}_2$ . Die Korrektion um die Bildungswärme von AgF ist erheblich, aber gut bekannt. Sie berechnet sich aus folgenden Daten:



<sup>1)</sup> E. BOSE, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. **13** (1907), 477.

<sup>2)</sup> K. JELLINEK, Z. physik. Chem. **71** (1910), 513.

<sup>3)</sup> F. PETERSEN, Landolt-Börnstein-Roth 1533.

<sup>4)</sup> H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. anorg. allg. Chem. **205** (1932), 65.

<sup>5)</sup> W. A. ROTH u. A. BERTRAM, Z. physik. Chem. Abt. A **178** (1935), 227.

<sup>6)</sup> J. THOMSEN, Landolt-Börnstein-Roth 1533.

3. Als Korrektionen sind noch zu erwägen die Bildungswärme möglicherweise entstehenden  $\text{Ag}_2\text{F}$ 's aus  $\text{AgF} + \text{Ag}$  und die Mischungswärme von  $\text{AgF}$  und  $\text{AgF}_2$ . Die erste ist aber praktisch Null nach GUNTZ<sup>1)</sup>. Die zweite setzt die Bildung einer festen Lösung voraus. Untersucht man aber die Masse nach dem Zerdrücken, in Zedernholz eingebettet, unter dem Mikroskop, so erkennt man neben wasserklaren  $\text{CaF}_2$ -Partikeln ganz hellgefärbte Körner mit lamellenförmig und punktförmig angeordneten tiefbraunen Partien, d. h. die Masse ist eutektisch erstarrt, das reguläre  $\text{AgF}$  hat sich nicht mit dem nach RUFF und GIESE stark unsymmetrischen  $\text{AgF}_2$  zu einem Mischkristall vereinigt.

4. Weiter bedurfte der Umstand Berücksichtigung, daß das benutzte Fluor Sauerstoff enthielt. Es entstammte einer freundlichst von der I. G. Farbenindustrie A.-G., Leverkusen, für präparative Zwecke geliehenen Bombe. Zur Analyse des Fluors wurde das Gas durch etwa  $100 \text{ cm}^3$  fassende Glasgefäß nach Abb. 1 geleitet nach Durchspülen mit  $\text{CO}_2$ , und die Zu- und Ableitungsrohren abgeschmolzen.

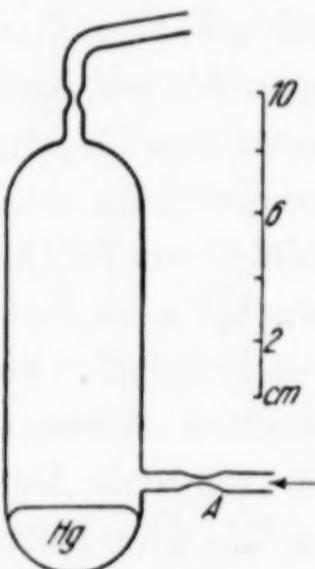


Abb. 1. Das mit  $\text{F}_2$  gefüllte und abgeschmolzene Glasgefäß wird geschüttelt zur Absorption des  $\text{F}_2$  durch  $\text{Hg}$ .  $\text{O}_2$  und  $\text{N}_2$  bleiben übrig

Gasblase nach oben schräg auf dem Tische lag. Nach Heruntersinken der Lauge wurde geschüttelt und aus der Volumenabnahme in der Bürette die  $\text{O}_2$ -Menge bestimmt werden. Schließlich wurde das markierte Volumen der Restblase und des ganzen Gefäßes mit Wasser ausgewogen. Aus zwei solchen praktisch übereinstimmenden Analysen ergab sich die Zusammensetzung des Bombengases zu  $75\%$   $\text{F}_2$ ,  $17\%$   $\text{N}_2$ ,  $8\%$   $\text{O}_2$ .

<sup>1)</sup> A. GUNTZ, Landolt-Börnstein-Roth 1533.

Im Sack der Gefäße waren etwa  $15 \text{ cm}^3 \text{ Hg}$ , das oberflächlich anlief. Beim langsamen Schütteln verschwand in etwa  $\frac{1}{4}$  Stunde das  $\text{F}_2$ , wobei Sorge getragen wurde, daß die Gefäße nicht über handwarm wurden, um einer Entzündung des  $\text{Hg}$  und damit eintretender  $\text{O}_2$ -Absorption vorzubeugen. Wenn das  $\text{Hg}$  beim Schütteln blank blieb, war die Absorption zu Ende. Nun wurde das Rohr A unter ausgespumpter verdünnter  $\text{NaOH}$  abgeschnitten, nach Einsaugen der Lauge ein Schlauch übergeschoben mit einer  $25 \text{ cm}^3$ -Bürette, die mit einer Lösung von Pyrogallol in konzentrierter  $\text{NaOH}$ -Lauge gefüllt wurde, während das Gefäß mit der

5. Dieser  $\text{O}_2$ -Gehalt ist aber unschädlich.  $\text{Ag}_2\text{O}$  reagiert erwartungsgemäß ohne weiteres unter Aufglühen mit  $\text{F}_2$ , es wird also umgekehrt nicht  $\text{O}_2$  mit  $\text{AgF}$  oder  $\text{AgF}_2$  reagieren. Der Sicherheit halber wurde aber diese Frage gesondert untersucht durch Vergleich der gewogenen aufgenommenen  $\text{F}_2$ -Menge mit der im Reaktionsprodukt als  $\text{CaF}_2$  nachweisbaren. Wie beim Kalorimeterversuch wurden ähnliche Ag/Si-Mischungen in einem BeO-Schiffchen in einem Sintertonerderohr mit  $\text{F}_2$  behandelt. Bei langsamem  $\text{F}_2$ -Strom trat kein Spritzen auf, das Rohr blieb rein weiß. Nachdem die Gewichtszunahme des Schiffchens festgestellt war, wurde es in eine Pt-Schale mit 50 cm<sup>3</sup> kochender 2%iger Sodalösung gelegt. Nach der Reaktion wurde es abgespült, mit etwas  $\text{HNO}_3$  behandelt und zur Kontrolle wieder gewogen, wobei nur eine Gewichtsabnahme von 2—3 mg festzustellen war. Die Lösung wurde abgekühlt, zur Beseitigung der aus dem  $\text{Ag}_2\text{CO}_3$  stammenden Ag-Ionen mit etwas NaCl versetzt und filtriert. Dann wurde in üblicher Weise nach TREADWELL das  $\text{CaF}_2$  ausgefällt. Die so gefundenen (bekanntlich immer um einige Zehntelprozент zu niedrigen) F-Werte wurden mit den durch die Gewichtszunahme bei der Reaktion gefundenen verglichen:

Es dürfte hiermit sicher sein, daß die Gewichtszunahme nur von  $\text{F}_2$  herröhrt, nicht auch von  $\text{O}_2$ , und letzteres höchstens in Bruchteilen von 1% aufgenommen wird. 1% O statt F ergeben aber, wie eine Durchrechnung zeigt, nur eine Verkleinerung der Bildungswärme von  $\text{AgF}_2$  um 2 kcal. Der überhaupt mögliche Fehler durch  $\text{O}_2$ -Aufnahme fällt also in die Fehlergrenzen.

Aus Gewichtszunahmen g F	Aus $\text{CaF}_2$ berechnete g F
0,1346	0,1326
0,1250	0,1248
0,1390	0,1385

6. Als Kalorimeter diente ein 2 Liter Becherglas mit Wassermantel und WHITE'schem Schutzschild und TISCHER'schem Beckmannthermometer, das elektrisch geröhrt und elektrisch mit einem Silverboltameter<sup>1)</sup> und Manganindrahtheizer geeicht wurde vor jedem Versuch. Durch passende Temperaturregulierung wurde dafür gesorgt, daß der Gang stets kleiner als 0,001° pro Minute war. In das Glas wurde ein innen vergoldetes Kupferrohr nach Abb. 2 versenkt, auf dessen eben geschliffenen Enden eben geschliffene, mit Graphit eingeriebene Cu-Platten mit Messinggrändelmuttern fest aufgedrückt werden konnten. Um das Eindringen von Wasser in

<sup>1)</sup> H. v. WARTENBERG u. H. SCHÜTZA, Z. Elektrochem. angew. physik. Chem. 36 (1930), 256.

das Gewinde zu verhüten, wurden kleine Wülste von Apiezonwachs mit der Hand aufgedrückt. Das Abströmungsrohr war eine 1 cm weite, 1 m lange Kupferspirale, die in dem Abzug endete. In den Zu- und Ableitungsrohren waren 2 mm dicke Kupferkapillaren an den Stellen eingelötet, wo sie den Wasserspiegel durchsetzten, um den Wärmeaustausch nach außen zu verringern.

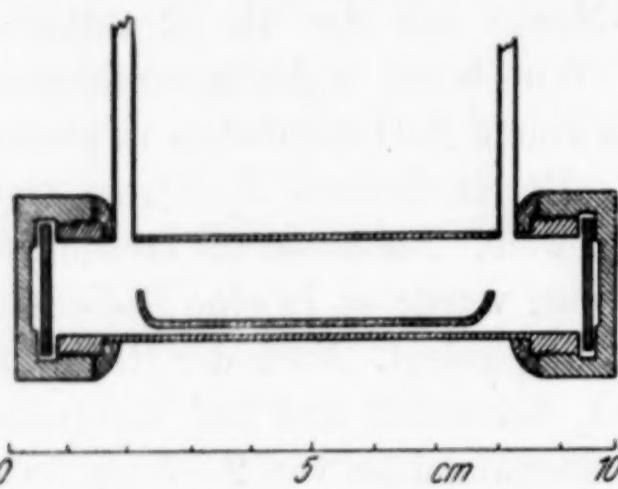


Abb. 2. Cu-Rohr mit  $\text{CaF}_2$ -Schiffchen zum Einhängen in das Kalorimeter. Das  $\text{F}_2$  strömt durch die Röhren über das Ag im Schiffchen

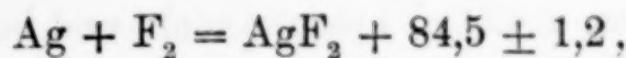
$\text{F}_2$  durch das Ventil der  $\text{F}_2$ -Bombe eingeleitet wurde mit etwa 30—50  $\text{cm}^3/\text{Minuten}$ <sup>1)</sup>.

Die Ergebnisse zeigt folgende Tabelle, deren erste Hälfte die gefundenen Mole F und (aus dem gelösten  $\text{AgF}$  und  $\text{AgF}_2$  berechnet) Ag, sowie die daraus berechneten Mole  $\text{AgF}$  und  $\text{AgF}_2$ , angibt, die zweite Hälfte die Verteilung der gemessenen Gesamtwärmetönung auf die 3 Teilwärmen.

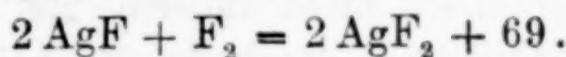
F a	mol $\cdot 10^{-2}$				$\frac{\text{AgF}_2}{\text{AgF}}$	cal			kcal pro Mol $\text{AgF}_2$
	Ag b	$\text{AgF}_2$ a-b	$\text{AgF}$ 2 b-a			für $\text{SiF}_4$	für $\text{AgF}$	für $\text{AgF}_2$	
2,100	1,480	0,620	0,860	0,72	0,72	125	430	509	81,7
2,980	1,960	1,025	0,930	1,11	1,11	239	465	861	84,0
1,873	1,430	0,443	0,990	0,45	0,45	91	495	384	86,7
1,790	1,208	0,580	0,630	0,91	0,91	128	315	515	88,6
1,530	1,240	0,290	0,950	0,30	0,30	105	475	260	89,7
1,695	1,260	0,435	0,825	0,52	0,52	83	412	355	81,7
1,580	1,124	0,456	0,668	0,68	0,68	80	334	394	86,3
2,210	1,501	0,710	0,790	0,90	0,90	113	395	582	82,0
1,419	1,095	0,324	0,771	0,42	0,42	127	386	271	83,6
2,100	1,445	0,655	0,790	0,83	0,83	140	395	530	81,0

<sup>1)</sup> Als Strömungsmesser diente ein übliches Metallmanometer bis 0,5 Atmosphären, das den Druckabfall an einer auf 0,25 mm Durchmesser herabgezogenen, 18 cm langen Kupferkapillare maß und mit  $\text{O}_2$  geeicht wurde.

Man erhält somit



und da  $\text{Ag} + \frac{1}{2} \text{F}_2 = \text{AgF} + 50,0$



7. Zunächst bestätigt der Vergleich der beiden ersten Wärmetonungen die Regel von GRIMM und HERZFIELD<sup>1)</sup>, wonach für ein stabiles  $\text{AgF}$  seine Bildungswärme größer als die Hälfte der von  $\text{AgF}_2$  sein muß.

Die dritte Wärmetonung zeigt, daß  $\text{AgF}_2$  ein gut glühbeständiger Körper sein muß und nach dem allein verwendbaren NERNST'schen Wärmetheorem (die Entropien von  $\text{AgF}$  und  $\text{AgF}_2$  sind nicht bekannt!) für  $T = 1000^\circ \text{C}$  ein  $p_{\text{F}_2}$  von etwa  $10^{-7}$  Atmosphären vorauszusehen ist. Dieser Berechnung steht eine Beobachtung von RUFF und GIESE<sup>2)</sup> entgegen, die fanden, daß sich aus Ag im  $\text{F}_2$ -Strom von 1 Atmosphäre nur unterhalb  $435^\circ \text{C}$   $\text{AgF}_2$ , darüber  $\text{AgF}$  bildet, woraus sie mit Recht auf einen Dissoziationsdruck von 1 Atmosphäre bei dieser Temperatur schlossen. Leider kann ich das Resultat dieser Autoren nicht bestätigen, ohne den Grund für ihren Mißerfolg angeben zu können. Die Schwierigkeit, bei höheren Temperaturen fluorfeste, ganz dichte Gefäßmaterialien zu finden, brachte es allerdings mit sich, daß ich nur feststellen konnte, daß bis  $700^\circ \text{C}$  beim Auf- und Abbau von  $\text{AgF}_2$   $p_{\text{F}_2} < 0,1$  Atmosphäre sein muß, wie nach der Bildungswärme zu erwarten.

Durch ein  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Rohr (nach dem Vorgange von W. KLEMM), das auf 10 cm elektrisch geheizt wurde, konnte durch wassergekühlte Cu-Fassungen ein mit Strömungsmessern auf 0,1 Atmosphäre  $\text{F}_2$ -Partialdruck reguliertes  $\text{N}_2-\text{F}_2$ -Gemisch geleitet werden. Ein kleines  $\text{Al}_2\text{O}_3$ -Schiff konnte mit einem Ni-Draht<sup>3)</sup> vom heißen in den kalten Teil in dieser Atmosphäre verschoben werden.

1). 0,297 g Ag wurden bei  $550^\circ \text{C}$  (also etwa  $100^\circ$  höher als bei RUFF) erst in  $\text{N}_2$  erhitzt, dann 15 Minuten in  $\text{N}_2-\text{F}_2$ , dann wieder 5 Minuten in  $\text{N}_2$  und dann abgekühlt. Sie gaben 0,403 g (theor. 0,402 g) schwarzes, mit  $\text{H}_2\text{O}$  brausendes  $\text{AgF}_2$ .

<sup>1)</sup> H. G. GRIMM u. K. F. HERZFIELD, Z. physik. Chem. **19** (1923), 144.

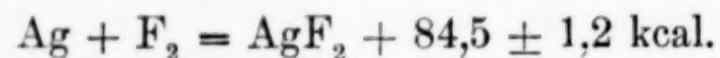
<sup>2)</sup> O. RUFF u. M. GIESE, Z. anorg. allg. Chem. **219** (1934), 143.

<sup>3)</sup> Besondere Versuche zeigten, daß ein  $10 \text{ cm}^2$  Ni-Blech noch bei  $750^\circ \text{C}$  in  $\frac{1}{4}$  Stunde im  $\text{F}_2$ -Strom nur um wenige Zentigramme an Gewicht zunahm unter Bildung einer festen Haut. Schon LEBEAU fand Ni als Anode bei seiner  $\text{F}_2$ -Elektrolyse aus KF, 3 HF geeignet.

2). 0,313 g Ag wurden in 30 Minuten bei 300° C in N<sub>2</sub>-F<sub>2</sub> in 0,421 g AgF<sub>2</sub> (theor. 0,424 g) umgewandelt und bei steigenden Temperaturen bis 700° C je 30 Minuten erhitzt und wieder gewogen, wobei sich das Gewicht praktisch nicht änderte. Bei 650° C begann ein leichter Angriff des Schiffchens durch das F<sub>2</sub>, bei 680° C wurde das AgF<sub>2</sub> weich, bei 700° C schmolz es und kroch wie alle Fluoride stark über den Rand. Beim Schmelzpunkt des AgF<sub>2</sub>, 690° C ist also der Dissoziationsdruck noch unter 0,1 Atmosphäre.

### Zusammenfassung

1. Es wurde eine Analysenmethode für F<sub>2</sub>-Gas auf O<sub>2</sub> entwickelt.
2. Die Bildungswärme von AgF<sub>2</sub> wurde durch direkte Synthese im Kalorimeter gemessen zu



3. Der Schmelzpunkt des AgF<sub>2</sub> liegt bei 690° C.
4. Der Dissoziationsdruck des AgF<sub>2</sub> ist bei 700° C noch kleiner als 0,1 Atmosphäre.

### Göttingen.

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1939.

## Zum Mechanismus der Bildung von Polythionsäuren

2. Mitteilung

### Der Aufbau der Polythionsäuren mit Hilfe von thioschwefliger Säure

Von HELLMUTH STAMM und MARGOT GOEHRING

Mit 3 Abbildungen im Text

Die WACKENRODER'sche Flüssigkeit, das Produkt der Umsetzung zwischen Schwefelwasserstoff und Schwefeldioxyd in wäßriger Lösung, enthält bekanntlich neben kolloidalem Schwefel und Thioschwefelsäure die Polythionsäuren. Dabei wechselt das Mengenverhältnis der entstehenden Stoffe mit den Versuchsbedingungen, besonders auch mit den Konzentrationen der Ausgangssubstanzen. Bei der Verschiedenartigkeit der Endprodukte muß die WACKENRODER'sche Umsetzung offensichtlich aus einer Summe von neben- und nacheinander verlaufenden Einzelreaktionen bestehen. Es war anzunehmen, daß Zwischenstoffe dabei eine Rolle spielten. In unserer 1. Mitteilung<sup>1)</sup>, die sich zum Teil auf die Ergebnisse einer früherer Arbeit<sup>2)</sup> stützt, haben wir gezeigt, daß sich als Zwischenstoff bei der Umsetzung zwischen H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> die thioschweflige Säure H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nachweisen läßt. Die Reaktionen der thioschwefligen Säure lassen sich studieren, wenn man die leicht zugänglichen Alkylthiosulfite<sup>3)</sup>, z. B. das Dimethylthiosulfit CH<sub>3</sub>OS·SOCH<sub>3</sub><sup>4)</sup> durch wäßrige Säuren verseift. Wie fast alle Sauerstoffsäuren des Schwefels ist die thioschweflige Säure nicht isolierbar; ihre verdünnte wäßrige Lösung, die farblos ist, zeigt in frischem Zustande charakteristische Reaktionen, die im Laufe der Zeit mehr und mehr verschwinden. Thio-

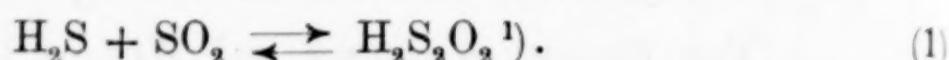
<sup>1)</sup> H. STAMM u. M. GOEHRING, Naturwiss. 27 (1939), 317.

<sup>2)</sup> H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 2212.

<sup>3)</sup> F. LENGFELD, Ber. dtsch. chem. Ges. 28 (1895), 449; A. MEUWSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935), 121; H. STAMM, Ber. dtsch. chem. Ges. 68 (1935), 673.

<sup>4)</sup> Zur Konstitution vgl. H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. 70 (1937), 2058; G. SCHEIBE u. O. STOLL, Ber. dtsch. chem. Ges. 71 (1938), 1571.

schweflige Säure ist ein kräftiges Oxydationsmittel. Sie oxydiert  $\text{Fe}^{++}$  zu  $\text{Fe}^{+++}$ , Indigweiß zu Indigo, Schwefelwasserstoff zu Schwefel, Stickstoffwasserstoffsäure zu Stickstoff, Jodwasserstoff zu Jod; bei allen diesen Reaktionen tritt als Reduktionsprodukt der thioschwefligen Säure elementarer Schwefel auf. Wie früher bereits mitgeteilt wurde, eignen sich die beiden letzten Reaktionen besonders zum Nachweis von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  neben anderen Schwefelverbindungen bzw. zu seiner quantitativen Bestimmung. Bei der Bildung der thioschwefligen Säure aus Schwefelwasserstoff und schwefliger Säure haben wir es mit einem umkehrbaren Vorgang zu tun im Sinne der Gleichung:



Der Zerfall der thioschwefligen Säure verläuft unter geeigneten Bedingungen quantitativ<sup>2)</sup>. Quantitative Bildung aus  $\text{H}_2\text{S}$  und  $\text{SO}_2$  lässt sich nicht erwarten, da  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  mit den Ausgangsstoffen reagiert.

Wenn nun also thioschweflige Säure ein Primärprodukt der WACKENRODER'schen Reaktion ist, so ergibt sich die Frage, welche Rolle sie beim Aufbau der Polythionsäuren spielt. Um diese Frage zu klären, war zu untersuchen, in welcher Weise sich thioschweflige Säure selbst umwandeln kann, und wie sie mit den Ausgangsstoffen, den Zwischenstoffen und den Endprodukten der WACKENRODER'schen Umsetzung reagiert.

### Anordnung der Versuche

Die mit  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  umzusetzenden Stoffe wurden in gewogener bzw. gemessener Menge zu 75 cm<sup>3</sup> in Wasser gelöst. Zu dieser Lösung, die sich in einer Jenaer 100 cm<sup>3</sup>-Pulverflasche mit eingeschliffenem Stopfen befand, gaben wir mit einem Wägeröhrchen eine gewogene Menge Dimethylthiosulfit<sup>3)</sup>, nachdem der Gasraum der Flasche mit  $\text{CO}_2$  gefüllt worden war. Die gut verschlossene Flasche wurde bei Zimmertemperatur auf der Maschine kräftig geschüttelt. Nach einer bestimmten Zeit titrierten wir die Reaktionsflüssigkeit nach den bekannten Methoden von A. KURTENACKER<sup>4)</sup>.

<sup>1)</sup> Es sei ausdrücklich darauf hingewiesen, daß diese Formulierung sich nur auf Lösungen der Gase bezieht. Es mag vorläufig dahingestellt bleiben, ob die undissozierten Moleküle oder die Ionen reagieren.

<sup>2)</sup> H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 2213.

<sup>3)</sup> Herrn Dipl.-Chemiker G. SCHRÖDER danken wir für die Herstellung größerer Mengen von Dimethylthiosulfit.

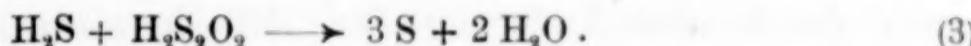
<sup>4)</sup> A. KURTENACKER, Analytische Chemie der Sauerstoffsäuren des Schwefels, Stuttgart 1938.

Wenn bei der Reaktion Schwefel entstanden war, wurde er vor der Titration nach Zusatz von etwas Lanthanchlorid abfiltriert.

Da Dimethylthiosulfit häufig von der Darstellung her etwas Dimethylsulfit enthielt, wovon es durch Destillation nicht zu trennen ist, haben wir seinen Reinheitsgrad jeweils festgestellt. Zu diesem Zweck bestimmten wir erstens den Gesamtschwefel nach CARIUS oder nach GROTE-KREKELER-WURZSCHMITT<sup>1)</sup>, zweitens das bei der „Ameisensäurespaltung“ des Esters erhältliche SO<sub>2</sub>. Trägt man nämlich reines Dimethylthiosulfit in analysenreine, wasserfreie Ameisensäure ein, so entsteht nach Verseifung des Esters auf 2 Moleküle Thiosulfit 1 Molekül SO<sub>2</sub> nach den Gleichungen



und



Enthält das Dimethylthiosulfitpräparat Schwefligsäureester, so bildet sich außerdem auf je 1 Molekül Sulfit 1 Molekül SO<sub>2</sub>. Die Umsetzung ließen wir in einer geeigneten Schliffapparatur verlaufen; das SO<sub>2</sub> wurde bei Zimmertemperatur mit reinem (Osram-) Stickstoff als Trägergas ausgetrieben und in Jod-Jodkaliumlösung absorbiert. Jodverbrauch und entstandenes Sulfat bestimmten wir.

Die übrigen für unsere Versuche verwendeten Reagenzien waren teils analysenreine und von uns analysierte Handelspräparate, teils durch mehrfaches Umkristallisieren gewonnene reine Substanzen. Das Wasser war doppelt destilliert und luftfrei; es besaß eine spezifische Leitfähigkeit von 2 bis  $5 \cdot 10^{-8} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ .

### Der Zerfall der thioschwefligen Säure in wässriger Lösung

Schon STAMM und WINTZER<sup>2)</sup> hatten festgestellt, daß bei der Verseifung von Dimethylthiosulfit mit verdünnter Salzsäure neben H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> sämtliche Produkte der WACKENRODER'schen Umsetzung nachweisbar sind, wenn man nicht durch Anwendung eines Abfangmittels (z. B. Ag<sup>+</sup>) H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> unmittelbar nach ihrer Entstehung aus dem Reaktionsgemisch entfernt. Es erschien uns notwendig, diese Verhältnisse quantitativ kennenzulernen, bevor wir die Umsetzung der thioschwefligen Säure mit den übrigen an der WACKENRODER'schen Reaktion beteiligten Stoffen studieren konnten. Zunächst untersuchten wir, ob die Menge der einzelnen Endprodukte der Verseifung von Dimethylthiosulfit mit verdünnter Salzsäure von der Versuchszeit abhängig sei. Tabelle 1 zeigt, daß dies nicht der Fall ist. Kürzere Versuchszeiten als 2,5 Stunden konnten nicht angewandt werden, da sonst noch unverseifter Ester vorhanden gewesen wäre. Nach Tabelle 2 wird die Menge der Verseifungsprodukte

<sup>1)</sup> B. WURZSCHMITT u. W. ZIMMERMANN, Z. analyt. Chem. **114** (1938), 321.

<sup>2)</sup> H. STAMM u. H. WINTZER, Ber. dtsch. chem. Ges. **71** (1938), 2212.

Tabelle 1  
Zerfall der thioschwefligen Säure  
(Einfluß der Versuchszeit; 20 cm<sup>3</sup> n-HCl/75 cm<sup>3</sup> Lösung)

Versuchszeit in Stunden	Angewandt Milli- mole H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub> <sup>1)</sup>	Gefunden Millimole					
		S <sup>2)</sup>	SO <sub>3</sub> ''	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''
2,5	10,36	10,84	0,19	0,00	0,26	0,54	1,35
4,7	9,95	10,67	0,29	0,00	0,26	0,34	1,36
6,5	9,84	10,72	0,31	0,00	0,14	0,42	1,31
17,0	10,20	11,27	0,43	0,00	0,31	0,48	1,37
29,0	9,85	11,01	0,32	0,00	0,00	0,63	1,17

auch durch eine Änderung der HCl-Konzentration innerhalb der angegebenen Grenzen nicht beeinflußt. Verseift man mit weniger HCl als 15 Millimol/75 cm<sup>3</sup>, so ist nach 7 Stunden noch H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit Hilfe seiner Oxydationswirkung gegen HJ nachzuweisen.

Tabelle 2  
Zerfall der thioschwefligen Säure  
(Einfluß der H-Ionenkonzentration; Versuchszeit 7 Stunden)

Angew. Millimole		Gefunden Millimole					
HCl	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S <sup>2)</sup>	SO <sub>3</sub> ''	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''
15,00	9,89	10,03	0,14	0,00	0,37	0,50	1,30
20,00	9,84	10,72	0,31	0,07	0,14	0,42	1,31
40,00	9,97	10,56	0,38	0,00	0,07	0,31	1,51
80,00	9,10	7,78	0,58	0,25	0,18	0,30	1,52

Demgemäß ist Dimethylthiosulfit gegen Wasser ohne Säurezusatz relativ beständig. Dies dürfte auch damit zusammenhängen, daß die beiden Stoffe sich nur sehr wenig in einander lösen. Wir beobachteten nämlich, daß die Beständigkeit noch außerordentlich zunimmt, wenn man die Löslichkeit durch Zusatz von Kochsalz vermindert.

Wie nicht anders zu erwarten ist, verläuft die Verseifung und damit auch die weitere Umwandlung wieder schneller, wenn man zu alkalischem Medium übergeht. Einige charakteristische Versuche dazu finden sich in Tabelle 3. Hauptprodukte der Umwandlung sind elementarer Schwefel und Thiosulfat. Da die OH-Ionenkonzentration im Verlauf der Umsetzung abnimmt, haben wir jeweils auch das End-p<sub>H</sub> gemessen. Es zeigt sich, daß in der am stärksten alkalischen Lösung (End-p<sub>H</sub> = 9) keine Polythionsäuren nachweisbar

<sup>1)</sup> Auf reines Dimethylthiosulfit berechnet!

<sup>2)</sup> Aus der Differenz berechnet.

Tabelle 3  
Verseifung von Dimethylthiosulfit durch Alkali  
(Reaktionszeit 8 Stunden; 75 cm<sup>3</sup> Lösung)

Angew. Millimole		Gefunden Millimole						End-
OH'	H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	S	SO <sub>3</sub> ''	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ''	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>4</sub> O <sub>6</sub> ''	S <sub>5</sub> O <sub>6</sub> ''	pH
7,50	9,65	8,70	0,00	1,94	0,23	1,07	0,35	6,9
10,00	9,74	8,79	0,00	4,82	0,35	0,00	0,00	8,0
10,58	9,77	10,34	0,00	5,08	0,00	0,00	0,00	9,0

sind, während bei  $p_H = 8$  noch Trithionat und bei einem End- $p_H$  von 6,9 außerdem noch Tetrathionat und Pentathionat vorhanden sind.

Während der Verseifung ist in der Reaktionsflüssigkeit freie thioschweflige Säure<sup>1)</sup> durch ihre Oxydationswirkung gegenüber Indigweiß nachzuweisen. Führt man die alkalische Verseifung des Dimethylthiosulfits in Gegenwart von etwas Kadmiumhydroxyd durch, so zeigt die Bildung von Kadmiumsulfid an, das auch in alkalischem Medium aus H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> Schwefelwasserstoff entsteht. Der durch Gl. (2) dargestellte Vorgang findet also auch in alkalischer Lösung statt, wobei das SO<sub>2</sub> natürlich in Sulfit übergehen muß. Da nun weiterhin H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>S nach Gl. (3) zu Schwefel und Wasser reagieren, so ist damit das Auftreten von Thiosulfat als eines der beiden hauptsächlichen Endprodukte erklärt.

#### Der Zerfall der thioschwefligen Säure bei Gegenwart von Polythionsäuren

Um festzustellen, ob thioschweflige Säure mit einmal entstandenen Polythionsäuren reagieren könne, verseiften wir Dimethylthiosulfit bei Gegenwart von K<sub>2</sub>S<sub>3</sub>O<sub>6</sub>, Na<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> bzw. K<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub>. Wenn H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> nicht mit den Polythionsäuren reagierte, so mußten wir die angewandte Polythionsäuremenge wiederfinden und außerdem die Produkte, die gemäß Tabelle 1 bei der Verseifung von Dimethylthiosulfit in saurer Lösung entstehen.

Tabelle 4 zeigt, daß tatsächlich innerhalb der Fehlergrenzen der Analysenmethoden eine Umsetzung zwischen H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und Polythionsäuren nicht nachweisbar ist.

<sup>1)</sup> Die Annahme von freier thioschwefliger Säure in schwach alkalischem Medium erscheint erlaubt, sofern die Ansicht berechtigt ist, daß H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> eine den Alkylthiosulfiten analoge Konstitution HOS·SOH besitzt, weil es sich in diesem Falle — entsprechend den Anschauungen von A. HANTZSCH — um eine sehr schwache Säure handeln würde (etwa wie HOCl).

Tabelle 4  
Zerfall von  $H_2S_2O_2$  bei Gegenwart von Polythionsäuren  
(20 cm<sup>3</sup> n-HCl/75 cm<sup>3</sup> Lösung)

Versuchszeit in Stunden	Angew. Millimole		Gefunden Millimole					Berechn. Millimole
	$H_2S_2O_2$	$H_2S_xO_6$	$SO_3''$	$S_2O_3''$	$S_3O_6''$	$S_4O_6''$	$S_5O_6''$	
9,4	9,65	3,92 $S_3O_6''$	0,50	0,00	3,40	0,67	1,58	4,0 $S_3O_6''$
13,0	9,63	5,28 $S_4O_6''$	0,44	0,09	0,00	5,33	1,42	5,6 $S_4O_6''$
11,3	9,17	1,57 $S_5O_6''$	0,41	0,08	0,11	0,35	2,81	2,9 $S_5O_6''$

Außer den aufgeführten Reaktionsprodukten enthalten sämtliche Lösungen elementaren Schwefel. Die in der letzten Spalte der Tabelle angegebenen Millimole Polythionat berechnen sich aus den Werten für die Verseifung des Dimethylthiosulfits ohne Zusätze (Tabelle 1) und aus Blindversuchen, die ergaben, daß  $S_4O_6''$  und  $S_5O_6''$  in den verwendeten Konzentrationen bei einer Versuchszeit von 16 Stunden in der starksauren Lösung keinerlei Zersetzung erlitten hatten; von 3,92 Millimolen  $S_3O_6''$  waren nach 9 Stunden noch 3,90 Millimole unzersetzt vorhanden neben Spuren höherer Polythionate und 0,04 Millimolen  $SO_2$ .

#### Die Umsetzung zwischen thioschwefliger Säure und schwefliger Säure

Von ausschlaggebender Bedeutung für die Frage nach dem Aufbau der Polythionsäuren mit Hilfe von thioschwefliger Säure erwies sich die Untersuchung der Verseifung von Dimethylthiosulfit in Gegenwart von schwefliger Säure oder ihren primären bzw. sekundären Salzen.

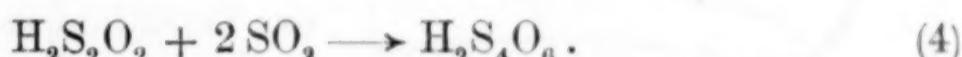
Um bei den folgenden Versuchen definierte Mengen von  $SO_2$  anwenden zu können, haben wir reines wasserfreies Natriumsulfit eingewogen. Die angegebene H-Ionenkonzentration berechneten wir aus der zugesetzten Salzsäuremenge nach Abzug des für die Überführung von  $SO_3''$  in  $HSO_3'$  notwendigen HCl. Dabei machten wir die vereinfachende Annahme, daß unter unseren Versuchsbedingungen schweflige Säure in der 1. Stufe vollständig dissoziiert sei. Entsprechend wurde bei den Versuchen, die wir in alkalischem Medium durchführten, die OH-Ionenkonzentration berechnet.

Aus Tabelle 5 sieht man ohne weiteres, daß die thioschweflige Säure mit dem  $SO_2$  reagiert hat, denn es ist viel mehr Tetrathionsäure entstanden als bei dem Zerfall von  $H_2S_2O_2$  ohne  $SO_2$ -Zusatz (vgl. Tabelle 1). Besonders einfach werden die Verhältnisse dadurch, daß kein elementarer Schwefel aufgetreten und die entstandene Thiosulfatmenge verschwindend gering ist.  $H_2S_2O_2$  und  $SO_2$  haben

Tabelle 5  
Umsetzung von  $H_2S_2O_2$  mit  $SO_2$   
(20 Millimole  $SO_2$  und 30 Millimole  $H^+$  in 75 cm<sup>3</sup> Lösung)

Versuchszeit in Stunden	Angew. Millimole $H_2S_2O_2$	Gefunden Millimole					Berechnet Millimole $S_4O_6^{''}$	
		S	$SO_3^{''}$	$S_2O_3^{''}$	$S_3O_6^{''}$	$S_4O_6^{''}$		
2,0	9,03	0,00	3,40	0,07	0,82	7,47	0,51	9,03
4,2	9,09	0,00	3,11	0,10	0,85	7,45	0,55	9,09
7,5	9,41	0,00	3,25	0,10	0,34	7,30	0,79	9,41
8,0	9,95	0,00	1,68	0,08	0,53	8,35	0,64	9,95

ungefähr im Molverhältnis 1:2 miteinander reagiert. Als der Menge nach bei weitem überwiegendes Reaktionsprodukt ist Tetrathionsäure entstanden. Die Hauptreaktion läßt sich danach folgendermaßen formulieren:



Die nach Gl. (4) zu erwartenden  $S_4O_6^{''}$ -Mengen sind in der letzten Spalte der Tabelle 5 angegeben. Es erscheint uns besonders bemerkenswert, daß das entstandene Tetrathionat das Pentathionat an Menge bei weitem übertrifft, obwohl wir die Umsetzung in einem  $p_H$ -Bereich (etwa 0,5) durchgeführt haben, in dem nach KURTENACKER und Mitarbeitern<sup>1)</sup> Pentathionsäure die beständigeste Polythionsäure ist.

Es war zu untersuchen, ob sich die Verhältnisse bei der Umsetzung zwischen  $H_2S_2O_2$  und  $SO_2$  änderten, wenn man die beiden Stoffe im Verhältnis 1:>2 anwandte. Tabelle 6 zeigt, daß bei der kleinstmöglichen Versuchsdauer wieder eine sehr große Menge Tetrathionsäure entsteht [entsprechend Gl. (4)]. Der Schwefeldioxydüberschuß reagiert aber offensichtlich nachträglich mit dem anfänglich entstandenen Tetrathionat; denn wenn man die Versuchsdauer

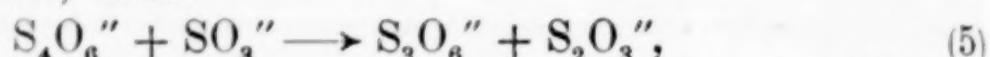
Tabelle 6  
Umsetzung zwischen  $H_2S_2O_2$  und 40 Millimolen  $SO_2$ ,  
(40 Millimole  $H^+$  in 75 cm<sup>3</sup> Lösung)

Versuchszeit in Stunden	Angewandt Milli- mole $H_2S_2O_2$	Gefunden Millimole				
		S	$S_2O_3^{''}$	$S_3O_6^{''}$	$S_4O_6^{''}$	$S_5O_6^{''}$
1,5	10,30	0,00	0,00	1,12	8,70	0,60
2,5	9,66	0,00	0,17	1,35	7,01	0,90
14,7	10,76	0,00	0,98	3,30	6,47	1,42
23,0	9,77	0,00	1,12	3,83	3,54	2,07

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. 224 (1935), 399.

verlängert, so wird die Tetrathionatausbeute immer kleiner, und statt dessen tritt Thiosulfat, Trithionat und Pentathionat auf.

Es handelt sich bei dieser Reaktion zwischen  $S_4O_6^{2-}$  und  $SO_3^{2-}$  um den bekannten<sup>1)</sup> „Sulfitabbau“ des Tetrathionates, der in neutralem Medium quantitativ<sup>2)</sup> nach



in saurer Lösung aber (wegen der Unbeständigkeit von  $H_2S_2O_3$ ) komplizierter verläuft. Die Geschwindigkeit dieses Sulfitabbaues ist

nach FOERSTER und CENTNER<sup>3)</sup> um so größer, je geringer die Säurekonzentration der Lösung ist. Es war also zu erwarten, daß bei der Reaktion zwischen  $H_2S_2O_3$  und  $SO_3^{2-}$  das Tetrathionat schneller verschwinden und gleichzeitig der Abbau mehr entsprechend Gl. (5) verlaufen würde, wenn wir unsere Umsetzung in weniger stark saurer Lösung vorgenommen. Abb. 1 bestätigt dies. Sie zeigt wiederum, daß Tetrathionsäure bei unserer Reaktion die zuerst entstehende Polythionsäure ist.

Diesem experimentellen Befund entspricht die schon seit DEBUS<sup>4)</sup>

Abb. 1. Umsetzung zwischen 10,20 Millimolen  $H_2S_2O_3$  und 40 Millimolen  $SO_3^{2-}$  (20 Millimole  $H^+$  / 75 cm<sup>3</sup> Lösung)

bekannte Tatsache, daß bei der eigentlichen WACKENRODER'schen Reaktion, bei der ja auch aus  $H_2S$  und  $SO_2$  zunächst thioschweflige Säure gebildet wird, bevorzugt Tetrathionsäure entsteht<sup>5)</sup>. Im Gegensatz zu DEBUS hat FOERSTER<sup>6)</sup> der Pentathionsäure die Rolle der primär entstehenden Polythionsäure zugeschrieben; Tetrathionsäure sollte daraus erst sekundär durch Sulfitabbau gebildet werden<sup>7)</sup>.

<sup>1)</sup> A. COLEFAX, J. chem. Soc. London **93** (1908), 798.

<sup>2)</sup> F. RASCHIG, Z. angew. Chem. **33** (1920), 261; A. KURTENACKER, Z. anorg. allg. Chem. **134** (1924), 265; A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, Z. anorg. allg. Chem. **166** (1927), 177.

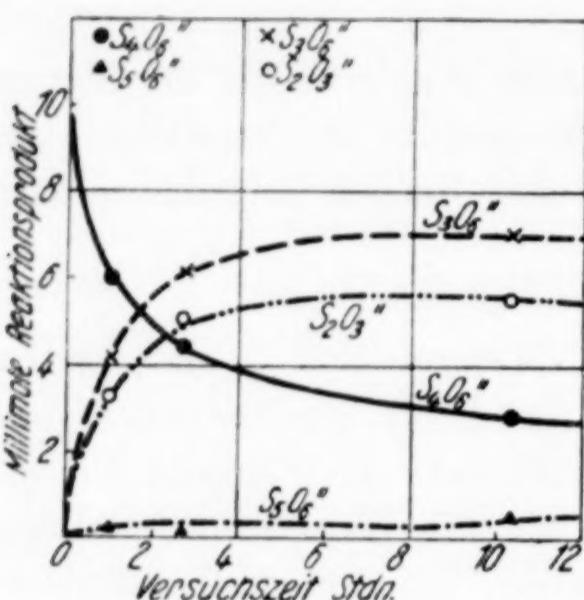
<sup>3)</sup> F. FOERSTER u. K. CENTNER, Z. anorg. allg. Chem. **157** (1926), 45.

<sup>4)</sup> H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 76; vgl. auch A. KURTENACKER, Abeggs Handb. d. Anorg. Chem. IV, 1, 1. Hälfte, S. 543.

<sup>5)</sup> Vgl. auch E. JOSEPHY, Z. anorg. allg. Chem. **135** (1924), 21 (speziell S. 39), sowie besonders CH. J. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933), 1007.

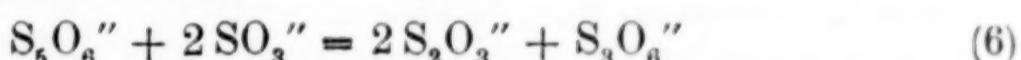
<sup>6)</sup> F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. **139** (1924), 246.

<sup>7)</sup> F. FOERSTER u. A. HORNING, Z. anorg. allg. Chem. **125** (1922), 86; vgl. auch J. JANICKIS, Z. anorg. allg. Chem. **225** (1935), 177.



Auch v. DEINES und GRASSMANN<sup>1)</sup> glaubten nachgewiesen zu haben, daß die Pentathionsäure die in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit primär — und unter geeigneten Bedingungen allein — entstehende Polythionsäure sei. Doch arbeiten diese Autoren unter Verhältnissen, bei denen aus dem angewandten H<sub>2</sub>S und SO<sub>2</sub> fast ausschließlich elementarer Schwefel entsteht (z. B. auf 1,95 Millimole H<sub>2</sub>S<sub>5</sub>O<sub>6</sub> 531 Millimole Schwefel!), während zur Aufklärung des Mechanismus der Bildung der Polythionsäuren nur solche Versuche geeignet sind, bei denen viel Polythionsäure und möglichst gar kein Schwefel auftritt.

Zur Verteidigung der Ansicht von F. FOERSTER könnte angeführt werden, daß der Abbau von S<sub>5</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> durch HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> zu S<sub>4</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> sehr rasch verläuft<sup>2)</sup>, so daß man es vielleicht bei längeren Versuchszeiten nicht mehr fassen könnte. Indessen läßt sich dieser Einwand zugunsten FOERTER's unseren Versuchen gegenüber nicht aufrechterhalten. Bei dem Abbau des Pentathionats durch SO<sub>2</sub> entstehen nämlich, wie bekannt ist, und wie wir durch besondere Versuche bestätigt haben, elementarer Schwefel und Thiosulfat. Unsere in Tabelle 5 angeführten Versuche ergaben jedoch keinen Schwefel und nur sehr wenig Thiosulfat. Thiosulfat tritt unter unseren Reaktionsprodukten erst auf, wenn Tetrathionat zu Trithionat abgebaut wird (vgl. Abb. 1). Dies geht besonders gut hervor aus Versuchen, bei denen wir H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> und HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> im Molverhältnis 1 : 4 in neutraler Lösung miteinander reagieren ließen (Tabelle 7). Da in neutralem Medium der Sulfitabbau von Tetrathionat rasch und quantitativ nach Gl. (5), der von Pentathionat nach



erfolgt, so mußte man aus dem Mengenverhältnis S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>:S<sub>3</sub>O<sub>6</sub><sup>2-</sup> am Schluß der Reaktion erkennen können, welches Polythionat zunächst gebildet worden war. Die gefundenen Werte entsprechen quantitativ den Gl. (4) und (5), d. h. nur H<sub>2</sub>S<sub>4</sub>O<sub>6</sub> kann die zuerst entstehende Polythionsäure sein.

Tabelle 7

Umsetzung von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> mit 40 Millimolen HSO<sub>3</sub><sup>-</sup> in neutraler Lösung

Versuchszeit in Stunden	Angewandt Millimole H <sub>2</sub> S <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	End- PH	Gefunden Millimole		Berechnet Millimole	
			S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	S <sub>3</sub> O <sub>6</sub> <sup>2-</sup>
13,5	9,65	7,2	9,50	9,61	9,65	9,65
16,5	10,00	7,2	9,74	10,02	10,00	10,00
18,5	8,99	6,6	8,25	8,96	8,99	8,99
21,3	9,75	7,2	9,75	9,78	9,75	9,75
48,0	9,60	6,9	9,51	9,59	9,60	9,60

<sup>1)</sup> O. v. DEINES u. H. GRASSMANN, Z. anorg. allg. Chem. 220 (1934), 337.<sup>2)</sup> A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925), 225.

Verfolgt man nun die Reaktion zwischen thioschwefliger Säure und schwefliger Säure über einen größeren  $p_H$ -Bereich (Abb. 2), so zeigt sich, daß in stark saurer Lösung viel Tetrathionat beständig ist, mit sinkender H-Ionenkonzentration entstehen (bei denselben Versuchszeiten) wachsende Mengen Trithionat und Thiosulfat. In neutralem Medium finden wir Trithionat und Thiosulfat als einzige Reaktionsprodukte und zwar in äquivalenter Menge [gemäß Gl. (4) und (5)].

Geht man bei der Reaktion in das alkalische Gebiet hinein, so steigt die Thiosulfatkurve weiter an, während die Trithionatkurve fällt. Das mag darauf beruhen, daß in alkalischer Lösung die Spaltung von  $H_2S_2O_2$  in  $H_2S$  und  $SO_2$  immer mehr hervortritt, wobei dann aus  $H_2S$  und noch unveränderter thioschwefliger Säure Schwefel entsteht, der von dem in großer Menge vorhandenen Sulfit zu Thiosulfat angelagert wird. Vielleicht liegt

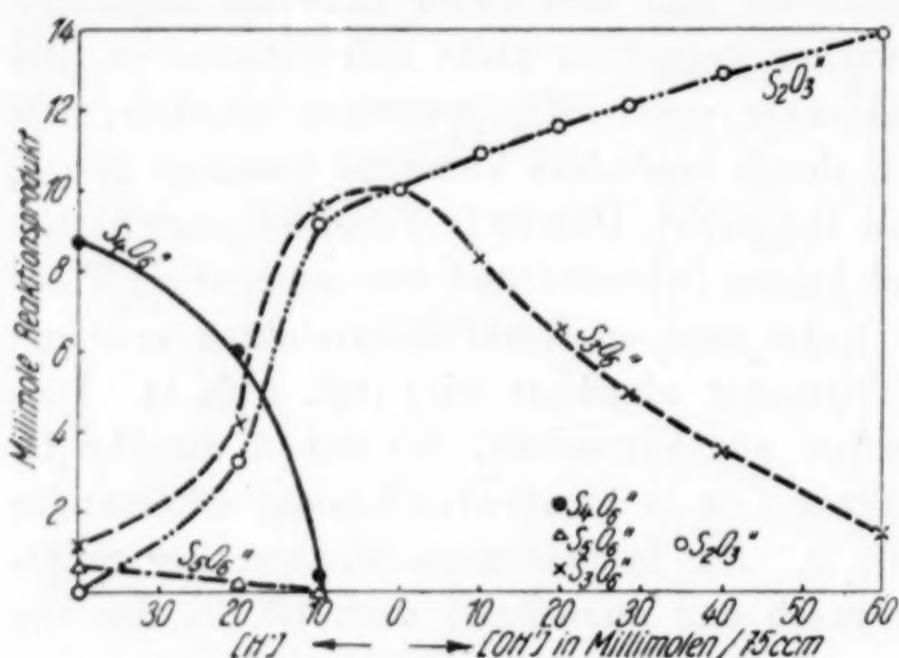


Abb. 2. Umsetzung von 10 Millimolen  $H_2S_2O_2$  mit 40 Millimolen  $SO_2$  in Abhängigkeit von der Säurekonzentration. (75 cm<sup>3</sup> Lösung)

ein Grund für dies Hervortreten der Spaltungsreaktion auch darin, daß zu der Umsetzung nach Gl. (4)  $SO_2$  oder zum mindestens  $HSO_3'$  nötig ist, dessen Konzentration aber mit wachsendem  $p_H$  kleiner wird zugunsten der Konzentration von  $SO_3''$ .

Die in Abb. 2 angegebenen Versuchsdaten erhielten wir in saurer Lösung nach einer Versuchszeit von 1 Stunde. Da, wie Tabelle 8 zeigt, schon beim

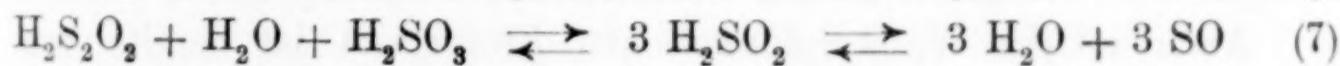
Tabelle 8  
Umsetzung von  $H_2S_2O_2$  mit 40 Millimolen  $SO_2$   
(10 Millimole  $H^+$ /75 cm<sup>3</sup> Lösung; End- $p_H = 3,2$ )

Versuchszeit in Stunden	Angewandt Millimole $H_2S_2O_2$	Gefunden Millimole				
		S	$S_2O_3''$	$S_3O_6''$	$S_4O_6'''$	$S_5O_6''$
1,0	10,18	0,00	9,47	9,95	0,42	0,00
2,7	10,18	0,00	9,35	10,03	0,41	0,00
10,3	10,25	0,00	9,11	10,26	0,64	0,00

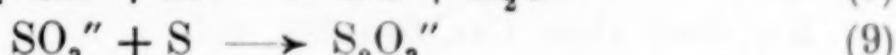
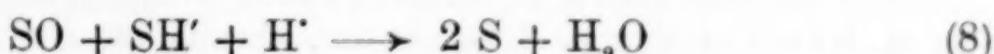
Heruntergehen auf eine H-Ionenkonzentration von 10 Millimolen in 75 cm<sup>3</sup> der Sulfitabbau nach 1 Stunde beendet ist, die Menge der Reaktionsprodukte also dann nach längeren Versuchszeiten keine Änderung mehr erfährt, konnten wir in den neutralen und alkalischen Lösungen längere Versuchszeiten (bis zu 10 Stunden) wählen. Dies war nötig, um sicher zu gehen, daß das Dimethylthiosulfit vollständig umgesetzt war.

Mit den bisher geschilderten Vorgängen können wir nun auch gewisse Verfahren erklären, die HANSEN<sup>1)</sup> und die I. G. Farbenindustrie<sup>2)</sup> benutzt haben zur Absorption von Schwefelwasserstoff aus Industriegasen mit Hilfe von Bisulfatlösungen. HANSEN konnte dabei zeigen, daß in schneller Reaktion auf 1 Mol H<sub>2</sub>S 4 Mole Bisulfit verbraucht werden und dafür äquivalente Mengen von Trithionat und Thiosulfat entstehen. Das von HANSEN festgestellte Molverhältnis 1:4 ist nun genau das, was nach unseren Versuchen mit der thioschwefligen Säure für die Umsetzung von H<sub>2</sub>S mit Bisulfit zu erwarten war. Von den 4 SO<sub>2</sub>, die auf 1 H<sub>2</sub>S umgesetzt werden, reagiert nämlich das 1. mit H<sub>2</sub>S zu H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> [Gl. (1)], das 2. und 3. wird von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> zu Tetrathionsäure oxydiert [Gl. (4)], während das 4. aus Tetrathionat Trithionat und Thiosulfat macht [Gl. (5)].

Im übrigen findet sich die Beobachtung, daß 1 H<sub>2</sub>S sich maximal mit 4 SO<sub>2</sub> umsetzt, auch in einer Arbeit von FOERSTER und KIRCHEISEN<sup>3)</sup>. Während aber nach unserer Auffassung dieses Molverhältnis sich zwangsläufig ergeben muß, wäre es nach FOERSTER nur das zufällige Resultat des Zusammenspiels von zwei Reaktionen. Wir haben bewiesen, daß schweflige Säure durch thioschweflige Säure oxydiert wird. FOERSTER aber nahm an, daß sein theoretisches<sup>4)</sup> Primärprodukt H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> auf schweflige Säure reduzierend wirke, wobei das hypothetische Zwischenprodukt Schwefelmonoxyd entstehen sollte<sup>5)</sup>:



Aus diesem SO sollte dann nach FOERSTER einerseits auf folgendem Wege Thiosulfat entstehen:



<sup>1)</sup> CH. J. HANSEN, Chemiker-Ztg. **57** (1933), 25.

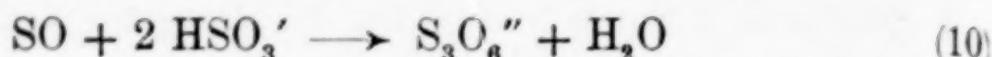
<sup>2)</sup> DRP. Nr. 527956.

<sup>3)</sup> F. FOERSTER u. E. KIRCHEISEN, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 42.

<sup>4)</sup> Es sei auch hier wieder darauf hingewiesen, daß die Annahme von H<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>2</sub> als Primärprodukt der WACKENRODER'schen Reaktion bereits in den Arbeiten von F. FOERSTER und seiner Schule gefordert wird, besonders begründet durch E. NOACK, Z. anorg. allg. Chem. **146** (1925), 239.

<sup>5)</sup> Vgl. auch F. FOERSTER, Z. anorg. allg. Chem. **177** (1929), 61.

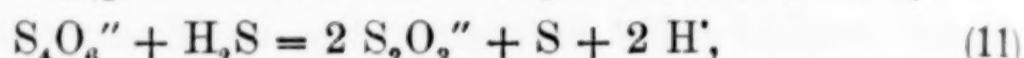
Andererseits sollte Trithionat aus SO und Bisulfit nach



gebildet werden. Es ist leicht einzusehen, daß die FOERSTER'sche Hypothese keinerlei Begründung für das beobachtete maximale Molverhältnis 1:4 liefern kann.

### Die Umsetzung zwischen thioschwefliger Säure und Thioschwefelsäure

In der WACKENRODER'schen Flüssigkeit finden sich stets gewisse Mengen von Thioschwefelsäure, die entweder durch Sulfitabbau des Tetrathionats [Gl. (5)], Sulfidabbau der Polythionsäuren, z. B.<sup>1)</sup>



oder auch durch Anlagerung von Schwefel an  $\text{H}_2\text{SO}_3$ <sup>2)</sup> entstehen kann. Es war zu untersuchen, ob die Thioschwefelsäure ebenfalls mit thioschwefliger Säure reagieren könnte. Wir fanden, daß Thioschwefelsäure durch  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  tatsächlich oxydiert wird; diese Oxydation verläuft verläuft erheblich schneller als der gewöhnliche Zerfall der Thioschwefelsäure. Es zeigte sich, daß auch in einem  $p_{\text{H}}$ -Bereich, in dem Thioschwefelsäure und thioschweflige Säure für sich viele Stunden lang existieren können, ein Gemisch der beiden Stoffe innerhalb weniger Minuten ausreagiert. Die Oxydation der Thioschwefelsäure führt zu höheren Polythionsäuren, und zwar lassen sich bei einem  $p_{\text{H}}$  von etwa 0,5 größere Mengen von Hexathionsäure nachweisen<sup>3)</sup>. Da bekanntlich  $\text{H}_2\text{S}_6\text{O}_6$  nur bei hoher H-Ionenkonzentration beständig ist<sup>4)</sup>, so ist es nicht verwunderlich, daß man in weniger saurem Medium an Stelle von Hexathionsäure entsprechende Mengen der weniger Schwefel enthaltenden Polythionsäuren erhält.

Auch in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit ist bereits von H. DEBUS<sup>5)</sup> Hexathionsäure nachgewiesen worden; sie dürfte auch

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. **148** (1925), 256; A. KURTENACKER u. E. GOLDBACH, ebenda **166** (1927), 177; CH. J. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. **66** (1933), 817.

<sup>2)</sup> F. FOERSTER u. R. VOGEL, Z. anorg. allg. Chem. **155** (1926), 161.

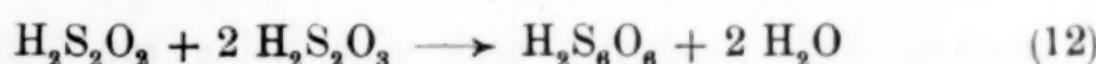
<sup>3)</sup> Aus dem Ergebnis der Polythionsäurebestimmung nach A. KURTENACKER (l. c.) und mit der Reaktion von E. WEITZ u. F. ACHTERBERG, Ber. dtsch. chem. Ges. **61** (1928), 402; letztere Reaktion wird bei Gegenwart von  $\text{SO}_2$  empfindlicher, wenn man vor dem Ammoniak etwas Formalin zugibt.

<sup>4)</sup> A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. allg. Chem. **229** (1936), 19; A. KURTENACKER, A. MUTSCHIN u. F. STASTNY, Z. anorg. allg. Chem. **224** (1935), 399.

<sup>5)</sup> H. DEBUS, Liebigs Ann. Chem. **244** (1888), 76.

dort als Reaktionsprodukt von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  entstehen. Abb. 3 zeigt das Ergebnis unserer quantitativen Versuche über die Wechselwirkung zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  in stark saurem Medium.

Die Ausbeute an höheren Polythionsäuren (von  $\text{H}_2\text{S}_4\text{O}_6$  ab) steigt mit wachsender Thiosulfatkonzentration so lange stark an, bis das Molverhältnis zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  1:2 beträgt. Dabei spielt die Versuchsdauer innerhalb weiter Grenzen keine Rolle. Bei diesen Thiosulfatkonzentrationen tritt der übliche Zerfall der Thioschwefelsäure in schweflige Säure und Schwefel gegenüber der Polythionsäurebildung ganz zurück. Wendet man mehr als 2 Moleküle  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  auf 1 Molekül  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  an, so steigt die Ausbeute an höheren Polythionsäuren nur noch unwesentlich, der Überschuß an Thioschwefelsäure zerfällt in  $\text{SO}_2$  und Schwefel. Das deutet darauf hin, daß die Oxydation der Thioschwefelsäure nach der Gleichung



erfolgt.

Wenn die Reaktion zwischen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  durch [Gl. (12)] richtig wiedergegeben wird, so ist zu erwarten, daß bei Anwendung eines Unterschusses an Thioschwefelsäure ein entsprechender Anteil der thioschwefligen Säure nicht durch die Hauptreaktion verbraucht werden kann und, wie oben (Tabelle 1) gezeigt worden ist, zerfällt. Die Überlagerung dieser Vorgänge sieht man am besten an der Kurve für den elementaren Schwefel (Abb. 3). Sie fällt zunächst mit wachsender Thiosulfatkonzentration, weil der Zerfall von  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$ , der ziemlich viel Schwefel liefert, immer mehr durch den Vorgang (12) zurückgedrängt wird. Bei einem Überschuß an  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  steigt dann die Schwefelausbeute sehr stark an; gleichzeitig tritt in wachsendem Maße  $\text{SO}_2$  auf,

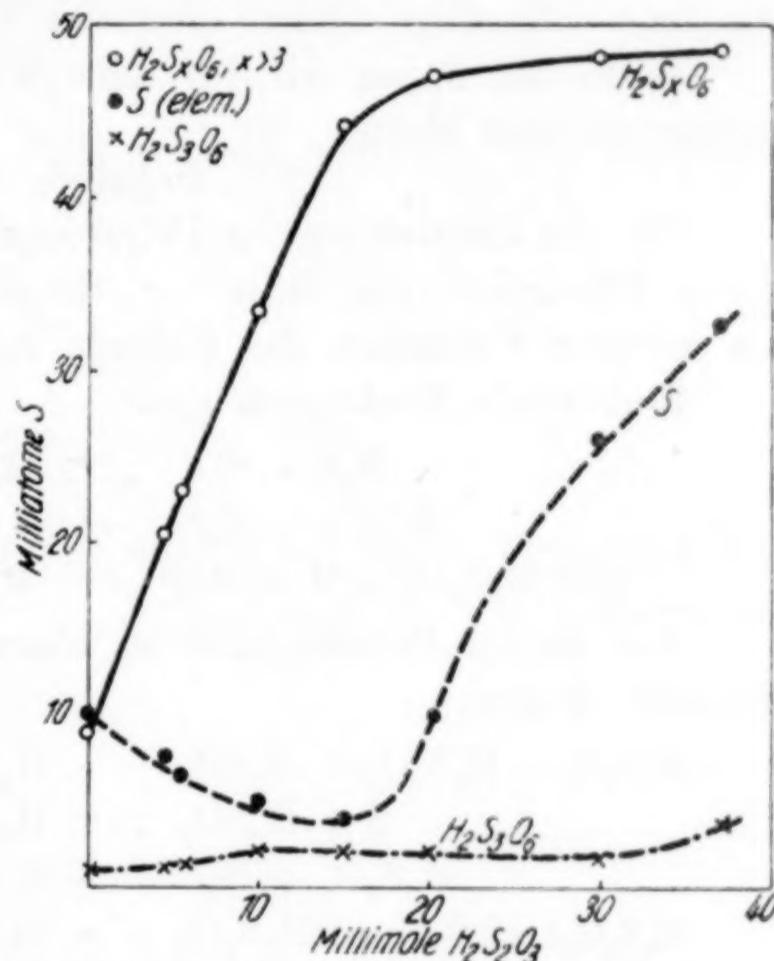


Abb. 3. Umsetzung zwischen 10 Millimolen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_2$  und wechselnden Mengen  $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_3$  (pH etwa 0,5; 75 cm<sup>3</sup> Lösung)

und zwar bei einem Verbrauch von 20 Millimolen  $H_2S_2O_3$ , 0,9 Millimole  $SO_2$ , bei 30 Millimolen  $H_2S_2O_3$  5,2 und bei 37 Millimolen  $H_2S_2O_3$  9,1 Millimole  $SO_2$ .

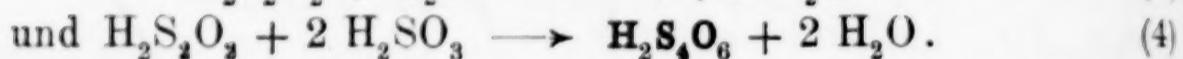
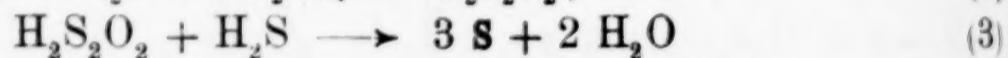
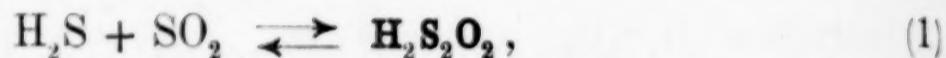
Bei allen Versuchen bildet sich mehr elementarer Schwefel, als dem gefundenen  $SO_2$  äquivalent ist. Dieses Mehr an Schwefel entstammt zum Teil dem Abbau von Hexathionsäure; zum Teil ist es wohl auch dadurch zu erklären, daß die durch Thiosulfatzerfall entstandene schweflige Säure ihrerseits mit  $H_2S_2O_3$  reagieren kann.

Trithionat finden wir bei allen Versuchen der Abb. 3 nur in untergeordneter Menge.

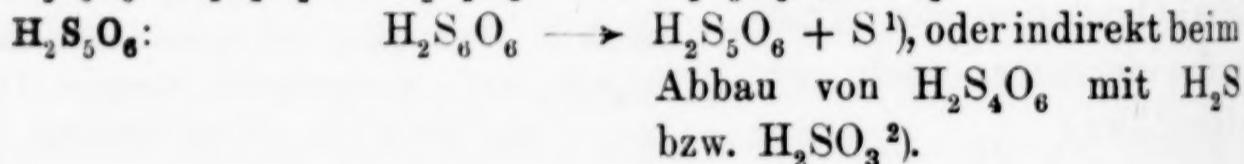
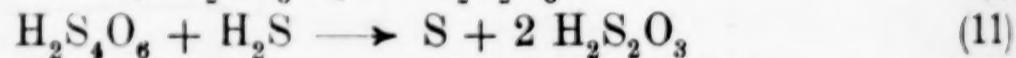
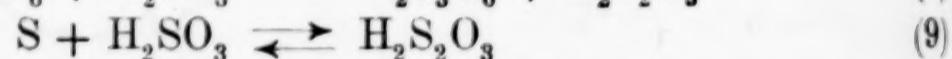
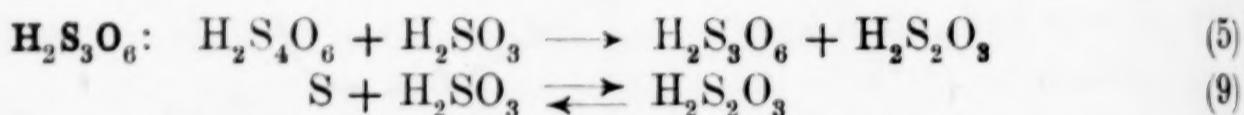
### Ergebnis

Für die Entstehung der Polythionsäuren in der WACKENRODER'schen Flüssigkeit mit Hilfe von thioschwefliger Säure ergibt sich aus unseren Versuchen das folgende Bild.

Einleitende Reaktionen sind:



Aus diesen Primärprodukten können alle weiteren Substanzen gebildet werden:



Außerdem findet natürlich noch eine Reihe von Nebenreaktionen statt, wie z. B. Sulfid- und Sulfitabbau von Penta- und Hexathionsäure.

Die WACKENRODER'sche Umsetzung, die scheinbar so kompliziert ist, läßt sich also auf wenige, experimentell nachgeprüfte Teilreaktionen zurückführen.

Der Deutschen Forschungsgemeinschaft danken wir für die Unterstützung dieser Arbeit durch eine Sachbeihilfe.

<sup>1)</sup> A. KURTENACKER u. K. MATEJKA, Z. anorg. allg. Chem. 229 (1936), 19.

<sup>2)</sup> Vgl. A. KURTENACKER u. M. KAUFMANN, Z. anorg. allg. Chem. 148 (1925), 256; CH. J. HANSEN, Ber. dtsch. chem. Ges. 66 (1933), 817.

**Halle (Saale), Chemisches Institut der Universität.**

Bei der Redaktion eingegangen am 26. August 1939.

li.  
0,  
als  
nt-  
es  
nt-  
an.  
in  
  
ER-  
ch  
  
(1)  
(3)  
(4)  
en  
  
(5)  
(9)  
11)  
12)  
im  
L<sub>2</sub>S  
  
en  
re.  
ert  
ak-  
die  
  
19.  
148  
  
S.B.  
zig.